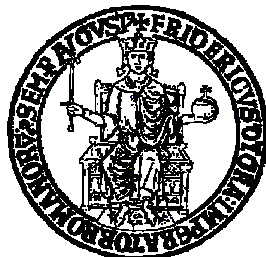


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA



DOTTORATO DI RICERCA XVIII CICLO

**COMPOSIZIONE CHIMICA E
CARATTERISTICHE DI COMBUSTIONE DEI
LIQUIDI DERIVATI DA PIROLISI DI BIOMASSE**

Comitato scientifico:

Prof.ssa Colomba Di Blasi
Università degli Studi di Napoli Federico II

Prof. Antonio D'Alessio
Università degli Studi di Napoli Federico II

Dott. Patrizio Massoli
Istituto Motori IRC Napoli

Candidata:

Ing. Paola Giudicianni

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Principi generali sulle biomasse

Le biomasse sono combustibili solidi costituiti da tre componenti principali: fibre di cellulosa (ca.50%) immerse in una matrice di emicellulosa (ca.25%) e lignina.

La cellulosa è un polimero lineare con un grado di polimerizzazione superiore a 10000 unità di glucosio anidro, contenente il 49% wt di ossigeno. L'emicellulosa è chimicamente simile alla cellulosa, ma ha un grado di polimerizzazione più basso compreso fra 100 e 200 unità in cui si alternano zuccheri anidri a 5 e a 6 atomi di carbonio. Inoltre ha un contenuto di ossigeno pari al 54% wt. La lignina è un polimero tridimensionale costituito principalmente da fenoli il cui contenuto di ossigeno è compreso fra il 12% e il 29% wt (Bridgwater et al., 1999).

L'elevato contenuto di ossigeno fa sì che il potere calorifico delle biomasse sia piuttosto basso (19-20 MJ/Kg su base secca) rispetto a quello dei combustibili fossili (40-44 MJ/Kg). Il confronto appare sfavorevole anche in termini volumetrici, 4.8 GJ/m³ contro 34 GJ/m³ (Bridgwater et al., 1999).

Nell'ambito della ricerca di fonti energetiche alternative ai tradizionali combustibili fossili, sono state investigate varie tecnologie per l'utilizzo delle biomasse. La combustione diretta pone problemi pratici relativi al fatto che un combustibile solido è sicuramente meno maneggevole di un combustibile liquido. Il suo basso contenuto energetico su base volumetrica e il suo significativo contenuto di potassio, causa di deposizione di ceneri durante la combustione, rendono la combustione diretta ancora meno attraente.

Sono state sviluppate tecnologie di trasformazione delle biomasse in combustibili gassosi o liquidi più pregiati. A tale scopo possono essere impiegati processi termochimici o biochimici (Maggi ed Elliot, 1997). I processi termochimici più utilizzati sono essenzialmente due: la pirolisi, impiegata con elevate velocità di riscaldamento per la produzione di liquidi, e la gassificazione, per la produzione di miscele gassose combustibili.

1.2 Prodotti della pirolisi di biomasse

La pirolisi è una tecnologia per mezzo della quale la biomassa viene portata ad alta temperatura in assenza di ossigeno. In queste condizioni essa si decompone producendo essenzialmente vapori, aerosol e piccole quantità di gas lasciando un residuo solido ricco in

carbonio (char). In seguito ad un processo di raffreddamento e condensazione i composti organici condensabili formano una fase liquida scura (bio olio o tar) che ha un potere calorifico pari a circa la metà di quello dei combustibili convenzionali.

Variando le condizioni sperimentali del processo, è possibile realizzare tre diversi tipi di pirolisi: pirolisi lenta, pirolisi convenzionale, pirolisi veloce (Bridgwater et al., 1999).

- La *pirolisi lenta* è caratterizzata da velocità di riscaldamento del combustibile molto basse, con temperature di reazione anch'esse piuttosto basse (200°C –350°C) e con tempi di residenza molto lunghi. Questo particolare tipo di pirolisi può essere impiegato per produrre elevate quantità di char (oltre il 30%).

- La *pirolisi convenzionale* può essere realizzata mediante moderate velocità di riscaldamento ($\approx 20^\circ\text{C/s}$) ed altrettanto moderate temperature di reazione (minori di 600°C), con tempi di residenza variabili da 10 s a 10 min. Questo secondo tipo di pirolisi dà luogo a quantità comparabili di char, gas e liquido.

- La *pirolisi veloce*, infine, è caratterizzata da velocità di riscaldamento molto alte (dell'ordine di 100°C/s), che possono essere raggiunte mediante un'alimentazione a granulometria molto fine, da tempi di residenza della fase gas molto brevi (<2 s) e da rese molto basse di char.

Le rese di gas e liquido dipendono, oltre che dal tipo di biomassa, dal tempo di residenza e dalla temperatura all'interno del reattore (Di Blasi et al., 1999; Di Blasi et al., 2001). Si riscontrano differenze quantitative nella resa dei prodotti tra hardwoods, softwoods e residui agricoli. Le differenze osservate fanno dedurre che la distribuzione dei prodotti di pirolisi e la composizione della fase gassosa sono influenzate dalla composizione chimica della biomassa piuttosto che dalle sue caratteristiche strutturali. Mentre le proprietà fisiche della biomassa (densità) influenzano le velocità di riscaldamento e di conseguenza i tempi di conversione (Di Blasi et al., 2001).

Il tempo di residenza influisce sul grado di avanzamento delle reazioni secondarie che portano ad una diminuzione della resa di liquido a favore della formazione di volatili e char secondario.

Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, la resa di liquido mostra un andamento non monotono caratterizzato dalla presenza di un massimo intorno ai 750-800 K. Il liquido è costituito da una frazione organica e da acqua; la resa della frazione organica raggiunge un massimo a circa 700 K (Aguado et al., 2000). Il residuo solido, invece, diminuisce velocemente per portarsi ad un valore che si mantiene costante alle alte temperature. Un incremento della temperatura di pirolisi determina un aumento nel contenuto di carbonio fisso

e ceneri e una diminuzione di materia volatile nel residuo solido (Encinar et al., 1996). Infine, la resa della fase gassosa tende ad aumentare con la temperatura. Questo andamento dipende dal fatto che inizialmente c'è una certa competizione fra le reazioni di charring e quelle di devolatilizzazione che prendono il sopravvento ad alta temperatura. Ne segue che le rese in liquido e gas aumentano con la temperatura, mentre diminuisce quella in char. A temperature prossime a 750 K hanno inizio le reazioni di degradazione secondaria dei vapori di tar con produzione di specie gassose. Questo spiega l'andamento costante della resa in char riscontrato per temperature al di sopra di 750 K.

1.3 Liquidi di pirolisi

La comprensione dei meccanismi di reazione e del comportamento dei bio oli in combustione non può prescindere da una caratterizzazione chimico-fisica degli stessi. Sono stati condotti numerosi studi finalizzati all'analisi chimica dei liquidi di pirolisi e alla loro caratterizzazione molecolare in funzione della temperatura. La maggior parte di essi espone i risultati di un'analisi puramente qualitativa che evidenzia una notevole complessità chimica. Complessivamente sono state identificate circa 300 specie, ma solo poche di esse sono riportate da tutti gli autori. Importanti risultati in questo senso sono stati ottenuti da Milne ed Evans (1987) utilizzando la tecnica MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometry), una tecnica di analisi diretta degli effluenti gassosi e liquidi della pirolisi. La configurazione dell'apparato sperimentale permette di separare bene le zone di reazione (pirolisi primaria e degradazione secondaria) in modo tale da poter osservare le principali trasformazioni che avvengono nelle classi di prodotti al variare della temperatura e del tempo di residenza.

Sono state individuate tre zone di reazione, primaria, secondaria e terziaria; le variazioni nella temperatura e nel tempo di residenza mostrano una transizione omogenea fra quattro classi di prodotti (Evans e Milne, 1997). In fig. 1.1 è riportato l'andamento della resa delle classi di prodotti in funzione della temperatura di pirolisi.

1. *Prodotti primari* derivanti dalla degradazione della cellulosa, emicellulosa e lignina.
2. *Prodotti secondari*, principalmente fenoli e olefine.
- 3.a *Prodotti terziari* alchilici che includono derivati metilici di composti aromatici.
- 3.b *Prodotti terziari condensati* quali benzene, naftalene, acenaftilene, antracene e pirene.

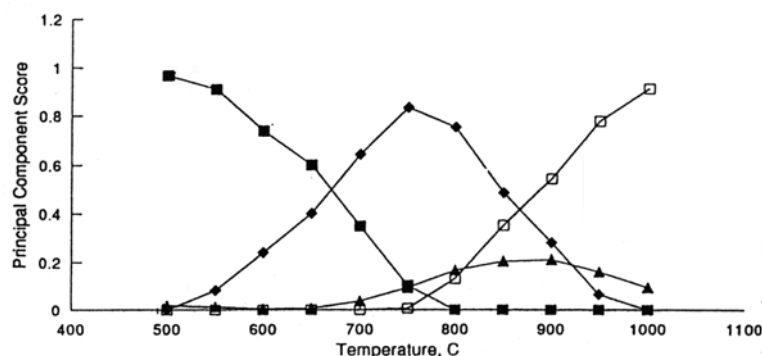


Fig.1.1 Distribuzione delle classi di prodotti in funzione della temperatura di pirolisi (Evans e Milne, 1997).

Il cracking dei composti primari si traduce in un aumento della resa dei prodotti secondari e terziari alchilici. Al crescere della temperatura, reazioni di condensazione portano alla formazione dei condensati terziari che, in condizioni di reazione più severe, tendono a dare composti più pesanti precursori del particolato.

Dall'analisi delle singole componenti della biomassa risulta che i prodotti principali della degradazione primaria della cellulosa sono levoglucosano e idrossiacetaldeide. Il primo è un prodotto della condensazione molecolare delle unità glicosidiche formatesi in seguito alla depolimerizzazione della cellulosa (transglicosilazione). Il meccanismo di formazione dell'idrossiacetaldeide (Antal, 1983) prevede la decomposizione dei monomeri della cellulosa in frammenti a due e a quattro atomi di carbonio e il riarrangiamento dei frammenti a due atomi per dare idrossiacetaldeide. L'idrossiacetaldeide ha resa elevata ad alta temperatura e cioè la sua formazione è caratterizzata da un'elevata energia di attivazione (Piskorz et al., 1988). Inoltre, la produzione di glicolaldeide è limitata nelle condizioni che determinano un'elevata resa di char, favorita dalla presenza di composti ionici, al contrario si ritrovano elevate rese nelle condizioni di massimizzazione della resa di liquido e cioè ad alta temperatura dove le reazioni di rottura delle unità di glucosano sono essenzialmente di natura omolitica.

Nella pirolisi di biomassa comunque la resa in levoglucosano è bassa nonostante la percentuale di cellulosa sia pari a ca. il 50%. Infatti la presenza di composti alcalini, anche in piccole quantità, inibisce la formazione di levoglucosano (Piskorz et al., 1988) favorendo la formazione di derivati del furfural, composti carbonilici a basso peso molecolare (acetaldeide e acetolo), specie condensate ad alto peso molecolare.

I due meccanismi, transglicosilazione e rottura glicosidica, interessano anche i carboidrati derivanti dall'emicellulosa. Gli altri prodotti primari identificati (isoeugenolo, vanillina,

vinilguaiacolo, metil guaiacolo, guaiacolo e catecolo) sono il risultato della degradazione primaria della lignina (Evans e Milne, 1987a).

La formazione dei prodotti primari è seguita da una seconda fase caratterizzata dal cracking dei vapori primari. Dalla decomposizione di levoglucosano si formano furano, benzene, toluene e fenolo. I prodotti secondari della lignina sono essenzialmente aromatici a basso peso molecolare derivanti dal cracking di metossi fenoli a più alto peso molecolare (Evans e Milne, 1987a).

I prodotti terziari infine (aromatici pesanti) sono il risultato delle reazioni di polimerizzazione dei composti insaturi derivati dalla olocellulosa o degli aromatici leggeri presenti fra i prodotti primari della lignina (Evans e Milne, 1997).

Lo studio condotto da Milne ed Evans (1987b) dà indicazioni sulla natura delle specie e sulle variazioni da esse subite al variare delle condizioni sperimentali, ma presenta dei punti deboli per quanto riguarda sia l'analisi qualitativa che quantitativa. I composti vengono inviati allo spettrometro di massa senza essere separati, di conseguenza non è possibile individuare gli isomeri di uno stesso composto che, a causa di differenze strutturali, potrebbero essere coinvolti in differenti meccanismi di reazione. Inoltre l'identificazione di composti simili rappresentati da ioni di eguale peso molecolare è affetta da un discreto margine di incertezza. Infine la mancanza di calibrazioni con standard di composti noti non permette di effettuare un'analisi quantitativa essenziale per uno studio sistematico della dipendenza della composizione chimica dei liquidi dalle condizioni di pirolisi (temperatura, tempo di residenza, alimentazione).

Le tecniche gascromatografiche accoppiate alla spettrometria di massa hanno consentito uno studio sistematico sulla composizione dei bio oli portando all'identificazione di circa 300 specie (Aguado et al., 2000; Meier e Oasmaa, 2002). Per alcuni composti è stato studiato l'andamento quantitativo della resa in funzione della temperatura di pirolisi (Aguado et al., 2000) per altri è stata effettuata una quantificazione solo nelle condizioni tipiche della pirolisi veloce (Meier e Oasmaa, 2002). Uno studio dettagliato della dipendenza della composizione dei liquidi di pirolisi dalla temperatura di reazione lo si ritrova nel lavoro di Branca et al. (2003). Anche in questo caso ci si è avvalsi della tecnica GC/MS. E' stato studiato l'andamento delle rese in funzione della temperatura di reazione di circa 40 specie fra le 300 identificate che, insieme all'acqua, costituiscono il 62-65% del liquido totale. Le specie quantificate sono state raggruppate in sei classi: carboidrati maggiori, carboidrati minori e furano derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa, guaiacoli, siringoli e fenoli prodotti

dalla degradazione della lignina. In fig.1.2 si riporta l'andamento della resa delle classi di composti in funzione della temperatura.

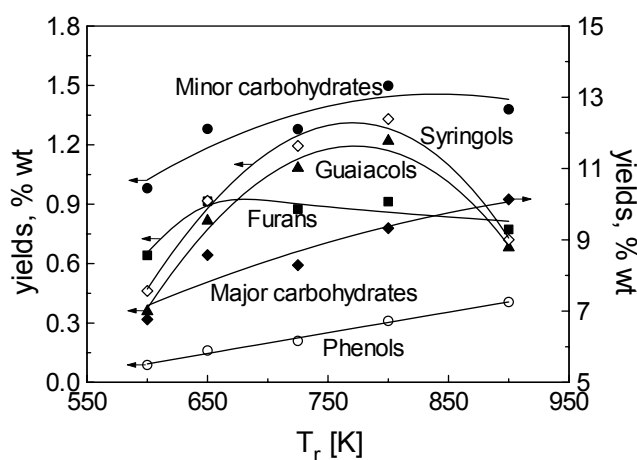


Fig.1.2 Resa delle classi di prodotti nei liquidi di pirolisi in funzione della temperatura (Branca et al., 2003).

Inizialmente la resa di tutti i prodotti aumenta con la temperatura come conseguenza delle reazioni di degradazione primaria delle componenti del legno. Le specie più abbondanti sono acido acetico, idrossipropanone, idrossiacetaldeide, levoglucosano, acido formico, siringolo e 2-furaldeide. La resa di idrossiacetaldeide e levoglucosano, entrambi provenienti dalla degradazione della cellulosa, aumenta con la temperatura e dal confronto fra queste due specie si vede che in condizioni di temperatura più severe predomina la formazione di idrossiacetaldeide. Questo andamento è una dimostrazione della validità dei due meccanismi competitivi proposti per la degradazione della cellulosa, rottura glicosidica (Richards, 1987) e transglicosilazione (Shafizadeh e Chin, 1977; Shafizadeh, 1983). Il primo è favorito in condizioni di alta temperatura. Accanto a queste due specie si evidenzia la presenza di furani, acidi carbossilici a basso peso molecolare (acido acetico e formico) e chetoni (acetolo), prodotti di reazioni di deidratazione ed eliminazione, la cui resa aumenta fino a che non superano le reazioni di degradazione secondaria. Anche la resa di siringoli e guaiacoli presenta un massimo (a circa 800 K), prova del fatto che essi rappresentano specie intermedie soggette a degradazione secondaria. I fenoli invece costituiscono sia un prodotto primario che secondario infatti la loro resa aumenta con la temperatura.

Questi risultati sono stati ottenuti dall'analisi di liquidi prodotti in condizioni di pirolisi convenzionale e sono stati successivamente confrontati con i liquidi ottenuti da pirolisi veloce forniti dal Network PyNe e già studiati nei test Round Robin (Oasmaa e Meier, 2002). Anche se i liquidi sono stati prodotti con tecnologie differenti, il parametro più influente sembra essere la natura della biomassa alimentata. La differente struttura della lignina negli

hardwoods e nei softwoods implica due diversi meccanismi di degradazione che portano ad una resa maggiore di siringoli nel caso degli hardwoods e di guaiacoli nel caso dei softwoods. Inoltre i prodotti derivanti dalla lignina sono presenti in quantità maggiore laddove, dall'analisi elementare, risulta maggiore il contenuto di carbonio. La discrepanza fra i risultati ottenuti e quelli pubblicati in Oasmaa e Meier (2002) è dovuta allo scarso grado di accuratezza delle quantificazioni effettuate nel secondo caso e all'assenza di una tecnica standard utilizzata dai 12 laboratori coinvolti.

Da un'osservazione preliminare comunque è stato possibile fare un primo confronto sull'influenza che il processo di produzione ha sulla composizione dei liquidi di pirolisi. La velocità di riscaldamento più bassa, tipica della pirolisi convenzionale, determina temperature di reazione inferiori che favoriscono le reazioni di deidratazione e eliminazione a danno della transglicosilazione. Il basso contenuto di idrossiacetaldeide è associato all'elevata resa di char.

La tecnica di analisi GC/MS non consente l'identificazione di alcuni composti per cui la caratterizzazione fin qui esposta non è completa. La frazione non quantificata è costituita probabilmente da composti non volatili (Meier e Oasmaa, 2002), caratterizzabili con HPLC (cromatografia liquida ad elevate prestazioni), e da lignina pirolitica, quantificabile mediante estrazione con acqua.

La tecnica HPLC applicata all'analisi dei liquidi di pirolisi non è ancora ben consolidata. Per il momento, infatti, solo Piskorz et al. (1988) hanno utilizzato questo strumento per i liquidi prodotti in un reattore a letto fluido in condizioni di pirolisi veloce a temperatura variabile fra 450 e 550 °C. Lo studio mirava a valutare l'influenza di un pretrattamento acido della biomassa sulla resa di solido, liquido e gas, e sulla composizione del liquido. Questo lavoro dà una prima indicazione sulle tecniche di preparazione, analisi e quantificazione del campione liquido utilizzato. Il bio olio viene frazionato in una fase acquosa e una organica. La fase acquosa viene quindi filtrata ed iniettata in colonna. E' stato possibile individuare composti come cellobiosan, glucosio, fruttosio, glyoxal, metil glyoxal, glicol etilenico, formaldeide e xilitolo, non identificabili mediante GC/MS.

Quando la biomassa viene sottoposta a pirolisi veloce, circa l'80% della lignina depolimerizza e si presenta in soluzione con la fase liquida (Scholze e Meier, 2000). Tale frazione contribuisce enormemente all'instabilità dei liquidi di pirolisi. Essa viene separata aggiungendo olio di pirolisi ad acqua distillata in rapporto volumetrico 6:100 in un turrax raffreddato con ghiaccio per evitare che l'aumento della temperatura non consenta la

dissoluzione completa della lignina. La parte idrofobica precipitata viene filtrata, risospesa in acqua, lentamente miscelata per 4 ore, rifiltrata ed essiccata sottovuoto a 298 K.

La resa di lignina pirolitica negli oli analizzati varia fra 13.5 e 27.7% su base di liquido secco e dipende dalla natura della biomassa. L'analisi, effettuata mediante diverse tecniche, ha messo in evidenza differenze sostanziali fra lignina estratta dalla biomassa e lignina pirolitica. Quest'ultima presenta un maggiore contenuto di C e un minore contenuto di O e conseguentemente ha un potere calorifico maggiore.

Le percentuali di vanillina e siringaldeide sono ridotte mentre sono assenti alcool coniferilico, coniferilaldeide, alcool sinapilico e sinapil aldeide a causa della rottura, durante la pirolisi, della catena laterale propilica presente sull'anello aromatico. L'analisi dei gruppi metossilici, idrossilici e carbonilici ha rivelato che un elevato contenuto di ossigeno favorisce la presenza di gruppi carbonilici, mentre è influente nei confronti dei gruppi idrossilici e metossilici. Questi ultimi durante la pirolisi subiscono una degradazione che li converte in metanolo, per cui il contenuto di gruppi metossilici nella lignina pirolitica risulta minore che nella lignina estratta da biomassa.

Il peso molecolare medio della lignina estratta è 10 volte superiore rispetto a quello della lignina pirolitica e ciò dipende dall'alto grado di depolimerizzazione termica che la lignina subisce durante la pirolisi.

Dall'analisi elementare è stato anche possibile ottenere una formula dell'unità base della lignina pirolitica e della lignina estratta costituita rispettivamente da 8 e 9 atomi di C. Il peso molecolare della formula C_8 (fenil etano) è maggiore negli hardwoods che nei softwoods. Il rapporto fra il peso molecolare medio e il peso molecolare dell'unità C_8 fornisce il grado di polimerizzazione che è compreso fra 4 e 9; in particolare quello dei softwoods è maggiore di quello degli hardwoods.

1.4 Combustione dei liquidi di pirolisi

I bio oli possono essere utilizzati in luogo di oli combustibili e diesel in molte applicazioni industriali statiche per la generazione di energia elettrica quali caldaie, fornaci, motori e turbine. Il vantaggio nell'utilizzo dei bio oli consiste nel fatto che la loro combustione produce una minore quantità di NO_x rispetto ai combustibili tradizionali, sebbene le emissioni di particolato siano maggiori. Gli oli a più elevato contenuto d'acqua, cioè quelli meno viscosi, determinano una maggiore produzione di fuliggine e di particolato anche se questo aumento è compensato da un basso contenuto di solido nel bio olio di partenza e una minore produzione di NO_x (Oasmaa e Czernik, 1999).

Essi hanno caratteristiche molto diverse dai tradizionali combustibili fossili. Le differenze principali vanno ricercate nell'elevato contenuto di composti ossigenati ed acqua e nella distribuzione di pesi molecolari molto ampia. La diversa composizione chimica determina sostanziali differenze nelle proprietà fisiche quali elevata densità, viscosità e tensione superficiale, basso pH e potere calorifico ed un intervallo di evaporazione molto ampio. Non trascurabile è la presenza nei bio oli di char e metalli alcalini (Bridgwater et al., 2002).

Le particolari proprietà chimico-fisiche di questi oli determina un diverso comportamento in combustione. Sono stati condotti vari studi sulla reattività di tali oli in aria sia in condizioni di controllo cinetico, sia in sistemi più simili a quelli reali di combustione in cui la resistenza al trasporto di calore era lo stadio limitante. In realtà, attualmente mancano dati cinetici che permettano di elaborare un modello di combustione che tenga conto sia dei meccanismi cinetici che dei fenomeni di trasporto.

1.4.a Reattività in aria in condizioni di controllo cinetico

Studi termogravimetrici sulla reattività dei liquidi di pirolisi in aria sono stati condotti su liquidi di pirolisi convenzionale prodotti al variare della temperatura di pirolisi (Branca et al., 2005) e su liquidi di pirolisi veloce prodotti da quattro impianti commerciali (BTG, Dynamotive, Ensyn e Pyrovac) (Branca et al., 2005). In condizioni di temperatura controllata i liquidi di pirolisi vanno incontro ad una serie di trasformazioni che prevedono l'evaporazione delle specie volatili con rilascio e formazione di gas e la formazione di un residuo solido. La combustione del residuo solido non può avvenire in condizioni di temperatura controllata. In ogni caso è stato visto che la temperatura di pirolisi non influisce in maniera rilevante sulla dinamica della perdita di peso e sulla resa di residuo solido finale (ca. 20% del liquido su base secca) a causa delle sottili differenze esistenti fra la composizione di tali liquidi. Dalle curve di perdita di peso, sebbene il contenuto rilevante di acqua mascheri le differenze nel contenuto degli altri composti a volatilità simile, è stato possibile ricavare un modello di devolatilizzazione costituito da 3 reazioni del primo ordine in parallelo che rappresentano la devolatilizzazione di tre differenti classi di composti liquidi a differente volatilità. Tale modello è stato successivamente arricchito nel caso dei liquidi di pirolisi veloce. In questo caso le curve termogravimetriche evidenziano sei diverse regioni corrispondenti ad altrettante classi di composti caratterizzate da una diversa volatilità. Il processo di produzione dell'olio induce differenze significative nella composizione chimica dei liquidi e ciò influenza la dinamica della perdita di peso e le rese di char secondario. Quest'ultime risultano maggiori nei liquidi con più elevato contenuto di carbonio. Anche il char secondario, prima di ignire, subisce uno stadio di devolatilizzazione. In ogni caso la sua

struttura compatta, caratterizzata da pori di dimensioni notevoli, determina una reattività minore di quella osservata per il char primario che, invece, è caratterizzato da una microporosità molto elevata. Il modello elaborato per i liquidi di pirolisi veloce prevede tre reazioni in parallelo associate all'evaporazione di tre classi di composti con temperatura di evaporazione simile a quella dell'acqua, tre stadi successivi in serie rappresentativi della devolatizzazione dei composti più pesanti e della formazione di char secondario e due stadi finali associati alla devolatizzazione e combustione del char secondario.

1.4.b Combustione

L'utilizzo dei liquidi di pirolisi nei tradizionali sistemi di combustione presenta alcuni inconvenienti. I principali problemi riscontrati riguardano la minore efficienza e i danni al sistema di iniezione. La minore efficienza è in parte dovuta all'elevata viscosità del bio olio che determina una cattiva atomizzazione. Poiché l'elevata temperatura causa una degradazione del bio olio non è possibile ridurre la viscosità con un semplice riscaldamento, pertanto si è pensato di diluire il bio olio con metanolo o etanolo (Lopez e Monfort, 2000) ottenendo buoni risultati per la combustione in turbina. Nei motori diesel sono state invece testate emulsioni di bio olio prodotto da processi industriali (Enel e Dynamotive) in diesel (Baglioni et al., 2001). In questo caso si sono resi necessari interventi al sistema di iniezione (ago e foro) in quanto l'accumulo di depositi causava il blocco dell'ago, mentre la corrosione del foro era responsabile di una cattiva alimentazione e di conseguenza di una riduzione dell'efficienza della combustione. Poiché questi fenomeni erano probabilmente dovuti alla presenza di reazioni di polimerizzazione/carbonizzazione il problema è stato attenuato mediante un sistema di raffreddamento nella zona dell'iniettore.

E' stato inoltre osservato che la combustione dei bio oli, contrariamente a quella del diesel, avviene in un unico stadio ed è più lenta. Probabilmente ciò dipende dalle più basse temperature locali dovute all'elevato calore di vaporizzazione richiesto dal bio olio per la vaporizzazione di un notevole contenuto di acqua (Shihadeh e Hochgreb, 2000).

In conclusione gli studi condotti negli ultimi anni sono indirizzati verso l'upgrading dei bio oli piuttosto che verso modifiche sostanziali dell'impianto di combustione, in modo tale da poter ottenere prestazioni convincenti utilizzando impianti già esistenti parzialmente modificati. Questo obiettivo può essere perseguito solo a valle di uno studio approfondito sui meccanismi che intervengono nel processo di combustione e sulle proprietà che ne influenzano l'evoluzione.

A tale scopo sono stati effettuati test su singola goccia (300-450 μm) in flusso laminare valutando l'influenza di tre differenti parametri: il grado di cracking, determinato dalla

temperatura di pirolisi e dal tempo di residenza (Shaddix e Huei, 1997), il tipo di biomassa (Wornat et al., 1994) ed il contenuto di char nel bio olio (Shaddix e Tennison, 1998). I test sono stati effettuati utilizzando lo stesso apparato sperimentale. La temperatura all'interno del reattore variava da 1600 K (alla sommità) a 1500 K (al fondo). Il contenuto di O₂ nel gas esausto è pari al 24% molare. La velocità della goccia è tale da avere un Re circa uguale a 2 al fine di limitare gli effetti della convezione sul trasporto di materia e calore durante la combustione (la convezione induce una diminuzione delle lunghezze e dei tempi caratteristici del trasporto di calore e materia sia in fase gas che in fase liquida).

In ogni test sono stati osservati 4 successivi stadi di combustione:

- combustione quiescente accompagnata da fiamma blu;
- microesplosione con fiamma ad intensa luminosità;
- combustione disruptiva delle goccioline rimanenti;
- formazione di residui solidi e ossidazione.

Nello stesso apparato, una goccia di combustibile fossile brucia in modalità quiescente producendo una fiamma blu che successivamente diventa gialla indicando la presenza di fuliggine.

➤ Effetto del grado di cracking (Shaddix e Huey, 1997)

E' stata confrontata la velocità di vaporizzazione di un olio combustibile e di tre bio oli con differente grado di cracking. In fig. 1.3 si riporta l'andamento di D^2 contro il tempo.

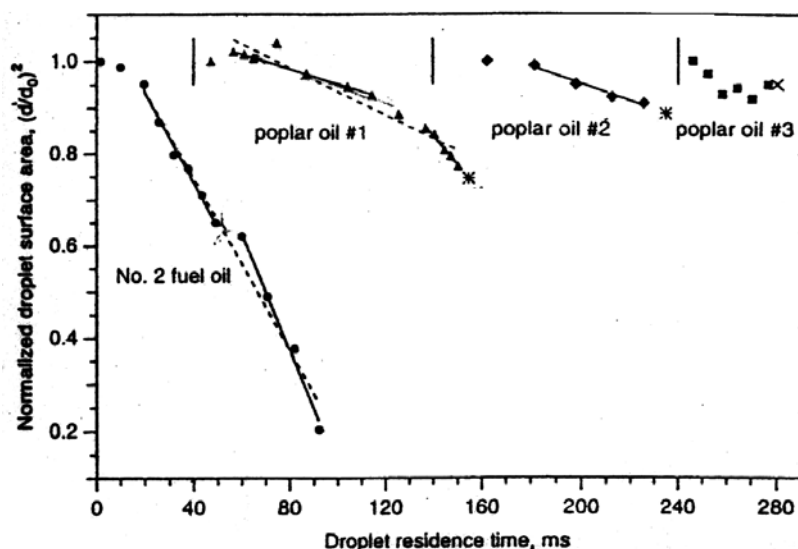


Fig. 1.3 Regressione superficiale della goccia in funzione del tempo di residenza ($T=1600K$, $C_{O_2}=24\%$ molare) (Shaddix e Huey, 1997).

L'andamento lineare osservato nel caso di oli combustibili convenzionali è tipico di un processo di combustione di una goccia a singolo componente, controllato dalla velocità di trasferimento di calore dal fronte di fiamma alla goccia e quindi dalla velocità di evaporazione. L'andamento lineare del quadrato del diametro si ottiene considerando un processo quasi stazionario e cioè considerando la regressione della superficie talmente lenta da poter essere suddivisa in una successione di processi stazionari. Di conseguenza lo stadio controllante è la vaporizzazione e non la diffusione in fase liquida (in fase gas lo stadio limitante è la diffusione e non la cinetica). Infatti, dopo un certo periodo di tempo, si osserva un aumento del diametro della goccia coincidente con un restringimento della fiamma seguito da una variazione della pendenza della retta: essendo la goccia costituita da più componenti, esiste una fase di riscaldamento intermedio fra l'evaporazione di componenti a differente volatilità. La durata della fase quiescente e della microesplosione dipende dall'origine del bio olio. I test mostrano un notevole effetto delle condizioni di cracking nel reattore di pirolisi sulla fase di microesplosione. Si riscontra che un maggiore grado di cracking ritarda la fase di microesplosione rendendo l'atomizzazione ad essa successiva più efficace. Un debole cracking determina invece una fase di quiescenza molto breve, la microesplosione genera gocce piuttosto grandi che danno una fiamma fuliginosa e portano alla formazione di particelle solide di coke. Le condizioni termiche, che determinano il contenuto di ossigeno organico e di acqua, influenzano la fenomenologia della microesplosione. L'elevato contenuto di ossigeno organico, rappresentativo di un cracking più modesto, favorisce alle temperature tipiche del processo di pirolisi reazioni di polimerizzazione che portano ad un aumento della viscosità dell'olio. L'elevata viscosità si oppone ad una microesplosione efficace, infatti la bolla interna di volatili non riesce a rompere il guscio viscoso esterno. D'altra parte però le reazioni di polimerizzazione provocano un aumento della temperatura superficiale della goccia accelerando la microesplosione. Un maggiore contenuto d'acqua determina un aumento della velocità di combustione che segue alla microesplosione. La presenza di acqua (maggiore nel caso di cracking più avanzato) se da un lato riduce la viscosità dell'olio (rendendo la microesplosione più efficace), dall'altro causa un aumento del tempo di vaporizzazione e di conseguenza del tempo necessario al raggiungimento di una temperatura sufficiente alla microesplosione. Non è neanche trascurabile il contributo della tensione di vapore dell'acqua alla pressione della bolla interna di vapori che espandendo causa la microesplosione. Dall'analisi dell'andamento del quadrato del diametro della goccia in funzione del tempo si nota che, dopo una prima fase in cui la diminuzione del diametro dovuta alla vaporizzazione è compensata dal rigonfiamento della goccia dovuto al

riscaldamento, il diametro diminuisce linearmente ed il coefficiente angolare della retta rappresentativa di questo andamento subisce una variazione apprezzabile. Tale variazione non si osserva laddove l'olio sia stato sottoposto a condizioni di cracking più blande. Anzi, in questo caso, appena prima dell'esplosione si registra un aumento del diametro forse dovuto ad una evaporazione interna alla goccia. All'aumentare del tempo di residenza in condizioni di alta temperatura si registra un avanzamento del grado di cracking termico che trasforma i prodotti primari della pirolisi come levoglucosano e alcol coniferilico e sinapilico in CO₂, idrocarburi leggeri, acqua, furfural, acetaldeide, alcoli aromatici leggeri (fenoli e guiacoli), aromatici ossigenati più grandi. Ciò si traduce in un aumento della produzione di acqua, in una diminuzione di ossigeno nella materia organica e in una maggiore uniformità nella distribuzione dei pesi molecolari. Da ciò si può dedurre che la pendenza costante che si osserva nell'andamento di d^2 vs t nel caso di bio oli sottoposti ad un minore grado di cracking non è riconducibile alla distribuzione dei pesi molecolari.

Gli studi effettuati propongono un confronto sulla velocità di burnout effettiva valutata come rapporto fra il quadrato del diametro iniziale e il tempo di vita della goccia (dato che questo è pochi millisecondi più lungo del tempo di microesplosione). Calcolata in questo modo, la velocità di burnout dei bio oli è maggiore di quella dell'olio convenzionale.

➤ Effetto del tipo di biomassa (Wornat et al., 1994)

Dall'analisi finora esposta, risulta abbastanza chiaro che un parametro importantissimo e determinante nell'evoluzione di una goccia di bio olio in combustione è la viscosità. Essa, oltre ad essere influenzata dal grado di cracking a cui il bio olio viene sottoposto è fortemente dipendente dal tipo di biomassa. Nel caso di miscele molto viscosi, come nel caso di bio oli, il trasporto di massa nella goccia è lento (alti valori di Pe e Le) e, a causa del basso valore di Re , il ricircolo è limitato. Le sacche di vapore migrano verso la superficie della goccia con difficoltà per cui, quando la tensione superficiale non riesce più a bilanciare la pressione differenziale sulla superficie, essa subisce un rigonfiamento con conseguente microesplosione. In questa fase si osserva una distribuzione irregolare delle dimensioni delle goccioline risultanti, che presentano all'interno sacche di vapore che migrano in superficie con difficoltà. Bruciando un olio con viscosità minore, le sacche di vapore sono più grandi perché, grazie alla minore viscosità, coalescono più facilmente e migrano più facilmente in superficie. Questo si traduce in una microesplosione più efficace. Sospensioni e soluzioni si comportano diversamente nei confronti dello swelling, più accentuato nel primo caso. A volte però, a temperatura ambiente un olio può apparire come una sospensione di particelle, mentre a temperatura maggiore tende a comportarsi come una soluzione. Dopo la microesplosione, le

gocce più piccole coalescono in una goccia non sferica che brucia producendo una fiamma blu. Nel caso di oli meno viscosi, queste gocce subiscono una seconda microesplosione che copre un intervallo di tempo piuttosto ampio, a conferma del fatto che le gocce risultanti dalla prima microesplosione non sono identiche. La combustione termina con una fiamma gialla che indica la presenza di fuliggine. Riducendo la percentuale di O_2 , tutte le fasi del processo sono ritardate e nel reattore si ritrovano residui solidi. Sono stati osservati due tipi di residui solidi: sfere dense e vetrose, cenosfere sottili e fragili. Le prime contengono molte cavità di piccole dimensioni che indicano la presenza di sacche di volatili durante l'indurimento. Sono costituite da C e O in rapporto 4 a 1. Sono quasi completamente solubili in metanolo; ciò significa che hanno conservato la natura polare e che sono scarsamente interessate dal processo di carbonizzazione. Le cenosfere invece hanno un rapporto C/O pari a 9/1 e sono quindi frutto di un processo di carbonizzazione più avanzato. Ciò significa che vengono prodotte in uno stadio della combustione più avanzato rispetto alle sfere vetrose. A riprova di ciò sta il fatto che la sfera vetrosa in fase di combustione tende ad assumere la struttura tipica della cenosfera. Le cenosfere sono molto fragili a causa della loro parete esterna molto sottile strutturata in celle. L'origine delle celle può essere attribuita alla presenza di gradienti di tensione superficiale dovuti alla natura multicomponente della goccia e al processo di carbonizzazione presente nella fase finale della combustione.

La membrana centrale delle celle risulta più ricca in O ed è la parte interessata per prima dalla combustione; il contorno invece è più ricco di C e risulta simile alle sfere vetrose. La combustione di cenosfere e sfere vetrose non lascia residui in quanto non ci sono componenti inorganici nelle sfere di partenza. E' interessante notare che le strutture solide ottenute dalla combustione dei bio oli sono differenti dalle particelle di coke ottenute dalla combustione di oli combustibili tradizionali.

➤ Effetto del contenuto di char (Shaddix e Tennison, 1998)

Il char prodotto durante la pirolisi non viene completamente catturato dai filtri presenti a monte dei condensatori per cui lo si ritrova negli oli. La sua presenza influenza le proprietà dell'olio e ne accelera il processo di invecchiamento; inoltre i composti alcalini in esso presenti sono causa della deposizione di ceneri in fase di combustione. Il char favorisce la nucleazione delle sacche di vapore mentre rende la microesplosione meno efficace. Questo si spiega col fatto che, in presenza di char, la nucleazione avviene in superficie e non al centro della goccia. Inoltre, gli oli ad alto contenuto di char sono più viscosi perché hanno subito un cracking più blando e la viscosità reale, al momento della microesplosione, è maggiore di quella della goccia iniziale che, nel frattempo, ha perso i componenti più volatili e meno

viscosi ed è andata incontro a reazioni di polimerizzazione. La velocità di crescita della viscosità risulta maggiore per gli oli a più alto contenuto di char in quanto la sua presenza favorisce le reazioni di polimerizzazione.

1.5 Analisi termo-ottica della combustione di gocce di bio olio

L'analisi termo-ottica della combustione di una goccia di bio olio permette una descrizione più accurata della fase antecedente alla microesplosione della goccia anch'essa influenzata dal tipo di biomassa di partenza. Massoli et al. (1998) hanno effettuato uno studio su piccole gocce (50-100 micron) e su gocce di dimensioni maggiori (300-600 micron). Le gocce di dimensioni 50-100 micron sono state iniettate in una fornace tubolare realizzata con moduli cilindrici riscaldati indipendentemente in modo tale da poter riprodurre all'interno della fornace stessa il gradiente di temperatura presente in una camera di combustione. I test su gocce di dimensioni maggiori sono stati effettuati sospendendo la goccia a fibre di quarzo o al giunto caldo di una termocoppia in un ambiente a 400-1200 °C.

L'analisi delle gocce di maggiori dimensioni è stata fatta diagrammando l'evoluzione temporale della temperatura della termocoppia contro il tempo. Si individuano due zone di crescita della temperatura, separate da un plateau intorno ai 100 °C, rappresentativo della fase di evaporazione dell'acqua e di composti a temperatura di ebollizione simile. L'alta temperatura determina la formazione di composti più pesanti. Le dimensioni della goccia rimangono pressoché costanti, mentre la sua forma si fa sempre più irregolare. Dopo un secondo plateau a 500 °C, dovuto all'evaporazione dei composti formati in seguito al riscaldamento, la temperatura continua a crescere in modo pulsante. Il diametro della goccia cresce e si nota al suo interno un'intensa attività di bubbling. Segue la microesplosione, dopo la quale compare una fiamma blu sferica ($T=500^{\circ}\text{C}$), che ingloba la goccia circondata da una fiamma gialla conica ($T=600^{\circ}\text{C}$), che diventa via via più predominante rispetto a quella blu. In questa fase il rigonfiamento della goccia è ridotto mentre è evidente l'espulsione di frammenti che bruciano. A questo punto, in corrispondenza del massimo di temperatura, si osserva solo una fiamma gialla che, intorno ai 1000 °C, si estingue lasciando un residuo solido che si consuma perdendo frammenti. Gli oli meno viscosi presentano un'attività di bubbling più intensa e danno un'esplosione più rapida e più efficace. La natura dell'olio di conseguenza influenza enormemente la fase pulsante che a sua volta determina il comportamento della goccia nella successiva fase di combustione. Infatti nel caso di oli più viscosi le sacche di vapore rimangono intrappolate in sottili membrane, mentre quelli meno viscosi portano alla formazione di sfere piene di char le cui dimensioni sono confrontabili col

diametro iniziale della goccia. L'analisi del residuo solido all'uscita della fornace fornisce due differenti strutture equivalenti a quelle individuate nello studio di Wornat et al. (1994). La combustione del char segna la fine del processo

1.6 Upgrading dei bio oli

Nel processo di combustione dei bio oli è importante ottenere una microesplosione veloce ed efficace in modo tale da avere un'elevata velocità di vaporizzazione e quindi di combustione. Per questo motivo è stata vagliata la possibilità di utilizzare additivi semplici per migliorare le prestazioni del bio olio. Shaddix e Tennison (1998) hanno studiato la combustione di gocce di olio di pioppo in soluzione con metanolo o acqua.

E' stato visto che l'aggiunta di acqua o metanolo favorisce, dopo la fase di combustione quiescente, la formazione di un'unica bolla centrale che successivamente si disintegra. Questo avviene in corrispondenza di una temperatura caratteristica. Poiché sia l'acqua che il metanolo sono più volatili della maggior parte dei componenti del bio olio, ci si aspetterebbe una microesplosione più immediata. Ciò si verifica per il metanolo, ma non per l'acqua in quanto, a causa dell'elevato calore di vaporizzazione, la goccia staziona per un tempo più lungo alla temperatura di vaporizzazione dell'acqua. D'altra parte il metanolo non aumenta l'efficacia della microesplosione mentre l'acqua ha un effetto positivo anche se, nel primo caso, la viscosità dell'olio viene ridotta.

Ciò si spiega con la grande variazione di volume specifico dell'acqua nel passaggio liquido-gas che aumenta la velocità di espansione delle bolle. In ogni caso, l'elevato contenuto di acqua non è sufficiente ad amplificare notevolmente l'efficacia della microesplosione, esso deve essere accompagnato da un alto contenuto di volatili favoriti dal cracking secondario. Non bisogna infine dimenticare che il cracking riduce la resa di liquido e il suo potere energetico (i composti organici si decompongono producendo CO).

1.7 Piano generale della tesi

La caratterizzazione chimico-fisica dei liquidi di pirolisi necessita di un maggiore approfondimento. Come già osservato precedentemente, i composti quantificati costituiscono con l'acqua circa il 65% del liquido raccolto. Il lavoro di Branca et al. (2003) fornisce un'analisi definitiva della dipendenza della resa da tali composti dalla temperatura per ciò che è permesso dalla tecnica di analisi GC/MS. Tale studio necessita di essere completato con l'ausilio delle tecniche GPC e HPLC.

La metodologia analitica proposta per l'analisi con HPLC (Piskorz et al., 1988) presenta numerose carenze. Infatti, i bio oli, essendo costituiti da composti organici polari, devono essere necessariamente separati facendo uso di una colonna cromatografica che presenti una fase stazionaria apolare e una fase mobile polare (colonna a fase inversa). Nello studio di Piskorz et al. (1988) come fase stazionaria è stata scelta una resina polimerica resistente in un ampio range di pH, mentre come fase mobile è stata usata acqua leggermente acidificata con H_2SO_4 0.005M per aumentare l'efficienza di separazione della colonna. Per evitare che il campione precipiti in colonna è necessario che esso sia completamente solubile nella fase mobile. Conseguentemente conviene che prima di essere iniettato in colonna esso venga diluito in essa. Il problema consiste nel fatto che il bio olio non è completamente solubile in acqua, anzi nel momento in cui viene posto a contatto con essa con un rapporto di concentrazione 1:2 si separa in due fasi una acquosa e una organica. Solo la fase acquosa può essere analizzata in HPLC. Per cui la prima carenza la si ritrova proprio nell'ignoranza che rimane sulla frazione organica. Inoltre, dopo la separazione, la fase acquosa, che presenta particelle in sospensione, deve essere filtrata e successivamente iniettata in colonna. I processi di separazione e filtrazione fanno sì che la successiva analisi quantitativa dei composti separati soffra di errori piuttosto rilevanti.

Gli studi finora condotti sono carenti anche per ciò che riguarda l'influenza sulla composizione dei liquidi di altri importanti parametri operativi quali la natura dell'alimentazione, il tempo di residenza e la velocità di riscaldamento. In particolare la diversa natura delle biomasse di partenza (composizione e reattività intrinseca) influenza i meccanismi di degradazione durante la pirolisi e di conseguenza la distribuzione dei prodotti e la composizione delle specie gassose e liquide.

Non bisogna dimenticare, infine, che il liquido raccolto costituisce circa l'80-88% del liquido totale prodotto durante il processo di pirolisi per cui resta ancora ignota la composizione di una percentuale non trascurabile di liquido non raccolto.

Per quanto riguarda la combustione di bio oli, dai risultati precedentemente esposti si evince come gli studi effettuati finora si fermano ad un'osservazione qualitativa del processo. L'aspetto quantitativo viene trattato solo nel lavoro di Shaddix e Huey (1997), ma, in modo discutibile in alcuni punti. Il confronto fra le velocità effettive di evaporazione è piuttosto grossolano in quanto tale parametro è funzione del diametro iniziale della goccia. Le gocce confrontate sono state generate nelle stesse condizioni ambientali e con lo stesso meccanismo di conseguenza esse avranno dimensioni differenti a seconda delle specifiche proprietà fisiche (tensione superficiale). Volendo confrontare le caratteristiche di combustione di differenti bio

oli sarebbe più opportuno partire da gocce di uguale dimensione. Inoltre la velocità così calcolata dà un'indicazione globale che non tiene conto della variazione della velocità di evaporazione.

Da quanto esposto finora risulta evidente come gli studi sulla caratterizzazione chimica dei bio oli e sul loro comportamento in combustione siano ancora indipendenti l'uno dall'altro: è stata effettuata un'analisi fenomenologica del processo di combustione, ma per il momento non esiste ancora una correlazione fra gli eventi che si susseguono durante tale processo e la composizione dei bio oli.

Lo scopo di questa tesi di dottorato è stato quello di mettere in relazione i due aspetti precedentemente discussi, composizione chimica dei liquidi di pirolisi e comportamento in combustione.

Per quanto riguarda la caratterizzazione chimica si è ritenuto opportuno affiancare alla tecnica gascromatografica, la cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC), perfezionando la tecnica di analisi utilizzata negli studi precedenti.

Lo studio analitico è stato effettuato su bio oli di diversa origine allo scopo di valutare gli effetti delle proprietà del campione utilizzato e di eventuali pretrattamenti. Sono stati effettuati test di pirolisi in un reattore a letto fisso alimentando biomasse differenti (softwood, hardwood e residui agricoli) e i singoli componenti della biomassa (cellulosa, e lignina) nell'ottica di risalire all'origine dei composti che si ritrovano nel bio olio in modo tale da poter pilotare il processo di pirolisi, sia dal punto di vista delle condizioni operative, sia dal punto di vista di eventuali pretrattamenti della biomassa, a seconda di ciò che si vuole ottenere.

Infine, in questa attività di ricerca, è stato condotto uno studio sistematico della combustione dei bio oli valutando l'influenza della composizione chimica degli stessi in condizioni di controllo cinetico e in condizioni di controllo dei fenomeni di trasporto. In particolare nel secondo caso è stata valutata l'influenza della composizione chimica sulla resa di char secondario.

CAPITOLO 2

Materiali e metodi di analisi

2.1 Caratteristiche delle biomasse studiate

Sono stati effettuati test di pirolisi in un reattore a letto fisso su scala da laboratorio alla temperatura di 800 K utilizzando differenti tipi di biomasse:

- sei varietà di legno: abete (softwood), faggio, pioppo, ulivo, ciliegio e vite (hardwoods);
- sei residui agricoli: gusci di nocciole, sansa, paglia, vinaccia, bucce d'arancia e steli di carciofo;
- corteccia di cerro;
- due componenti della biomassa: cellulosa e lignina.

I campioni di legno, di corteccia e di steli di carciofo sono stati tagliati in cubetti di dimensione caratteristica pari a 0.5 cm. Per studiare l'effetto della densificazione due campioni di legno, un hardwood e un softwood, sono stati alimentati in pellets di dimensione caratteristica pari a 0.6 cm. Faggio e abete sono stati ottenuti dal tronco degli alberi, mentre pioppo, ulivo, ciliegio e vite sono stati ottenuti da residui di potatura. Per facilitare l'alimentazione e rendere uniforme la pezzatura del campione i gusci di nocciole sono stati sminuzzati, le bucce d'arancia tagliate in parallelepipedi 0.5·0.5·0.1 cm, mentre vinaccia, cellulosa e lignina sono stati polverizzati (diametro dei granuli <80µm), amalgamati con acqua ed essiccati sottoforma di cubetti di 0.5 cm di lato.

Due delle biomasse studiate, abete e gusci di nocciole, sono state sottoposte a test di pirolisi anche dopo aver effettuato un ciclo di estrazione con acqua finalizzato all'abbattimento del contenuto di ceneri. L'estrazione è stata eseguita immergendo 100 g di campione in 1 l di acqua distillata a 60°C per 2 ore.

I campioni, prima di essere alimentati al reattore di pirolisi, sono stati essiccati in forno per 12 ore a 100 °C, ad eccezione di cellulosa e lignina per le quali è stata impostata una temperatura minore (60 °C) per evitare degradazione del campione. I dettagli riguardanti le proprietà fisiche e la composizione chimica dei campioni utilizzati saranno presentati successivamente, nel capitolo 3, per una migliore comprensione dei risultati ottenuti. Di seguito si riportano, brevemente, i metodi usati per la determinazione del contenuto di ceneri, estrattivi e lignina delle biomasse studiate.

Determinazione del contenuto di ceneri

La segatura di legno ($> 80 \mu\text{m}$) viene essiccata a 100°C per 12 ore. Il campione viene pesato (1g) e posto in un crogiuolo ceramico che viene esposto alla fiamma per 2 ore. Successivamente si posiziona il crogiuolo in modo tale da esporre alla fiamma le pareti su cui sono depositati i composti condensati. Il crogiuolo viene prelevato e raffreddato in presenza di gel di silice per evitare che le ceneri assorbano umidità. Al termine del raffreddamento il campione viene ripeso e il contenuto di ceneri determinato.

Determinazione del contenuto di estrattivi

Il meccanismo di estrazione è basato sul principio Soxhlet. Due campioni di 1 g ciascuno di segatura di legno ($< 80 \mu\text{m}$) vengono inseriti in due ditali, mentre 60 ml di acetone tecnico vengono versati in due bicchieri. La temperatura dello strumento è settata a 90°C . I ditali vengono posizionati nello strumento sospesi ad una calamita e immersi nei bicchieri con acetone. Nella prima fase (90 min) i ditali sono immersi nel solvente che dissolve la maggior parte del materiale solubile, nella seconda fase (20 min) il campione viene innalzato al di sopra del battente di solvente e lavato dall'acetone che evapora, sale verso il condensatore, condensa e ricade lavando il campione. L'acetone condensato in parte attraversa il campione, quello in eccesso ricade nei bicchieri. Alla fine dell'estrazione le valvole dei condensatori vengono chiuse e i campioni vengono essiccati mediante una corrente d'aria per 20 minuti. Infine i campioni vengono essiccati per 6 ore a 100°C . La differenza fra peso iniziale e finale dei campioni restituisce il contenuto di estrattivi.

Determinazione del contenuto di lignina

Il metodo utilizzato in questo lavoro è il metodo Klason perfezionato mediante il quale si cerca di portare in soluzione la cellulosa e l'emicellulosa mediante l'ausilio di soluzioni acide e di ottenere come residuo insolubile la lignina.

Determinazione del contenuto di olocellulosa

Il contenuto di olocellulosa è stato determinato per differenza rispetto al contenuto di ceneri, estrattivi e lignina.

2.2 Descrizione dell'impianto ed esecuzione di un esperimento di pirolisi

2.2.a Impianto di pirolisi

L'impianto, schematizzato in fig. 2.1, è costituito da un reattore cilindrico in acciaio (diametro interno 6.3 cm, lunghezza 45 cm) posto al centro di un forno, anch'esso cilindrico, che fornisce calore al processo. Durante gli esperimenti di pirolisi dall'alto del reattore viene

alimentato azoto che fluisce attraverso un'intercapedine esterna in cui viene riscaldato. L'ingresso nel reattore avviene dal fondo attraverso una piastra di acciaio forata che funge da distributore di flusso e da sostegno del letto. Gli esperimenti di pirolisi sono stati condotti con flusso di azoto pari a 8 l/min che corrisponde a tempi di residenza nominali pari a 3.5 s.

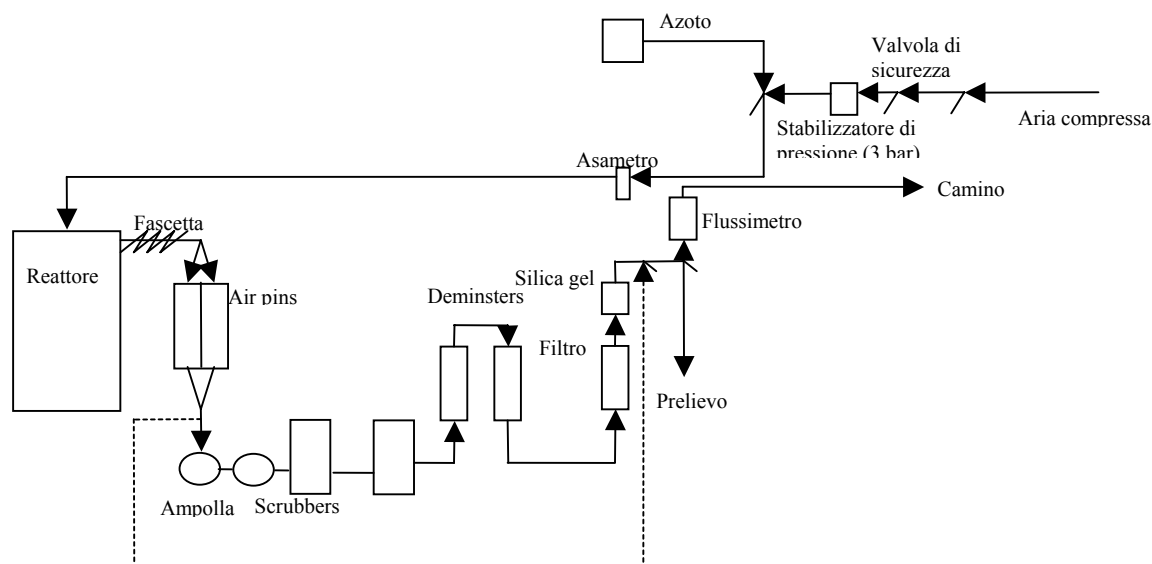


Fig. 2.1 Schema dell'impianto di pirolisi.

Sei termocoppie, poste a 1, 5, 10, 15, 20 e 25 cm dal fondo del reattore lungo l'asse, registrano la temperatura nel letto di particelle e nella zona superiore del reattore. La temperatura del forno è regolata da un controllore PID. La zona inferiore (15 cm) può essere considerata isoterma, mentre la zona superiore presenta significativi gradienti di temperatura che, comunque, assume valori tali da evitare condensazione dei volatili o reazioni di degradazione secondaria nella parte superiore del reattore. I campioni di biomassa (180 g), preventivamente essiccati, vengono introdotti nel reattore dopo aver atteso il tempo necessario al raggiungimento di condizioni termiche stazionarie. La durata dell'alimentazione è circa 30 s. La densità e l'altezza del letto all'interno del reattore al momento dell'alimentazione sono indicate nel capitolo 3 al fine di facilitare la discussione dei risultati. I volatili prodotti durante la degradazione termica passano attraverso un condotto riscaldato a 200°C per evitare reazioni di cracking secondario. Successivamente, per consentire la raccolta del liquido, passano attraverso un treno di condensazione costituito da due air pin raffreddati ad acqua, 2 ampole di raccolta immerse in un bagno termostatico a 0 °C, due scrubber e quattro trappole (tre con cotone, una con gel di silice). A valle dell'impianto, prima

dell'ingresso al camino, vengono effettuati i campionamenti della fase gassosa che viene successivamente analizzata.

2.2.b Esecuzione di un esperimento di pirolisi

Per l'esecuzione di un esperimento di pirolisi è necessario rimuovere dall'impianto tutte le parti che sono attraversate dalla corrente di gas e vapori condensabili prima che essa, completamente depurata di quest'ultima frazione, venga inviata al camino. Ogni parte rimossa deve essere pesata prima dell'esperimento. Infatti, nonostante la presenza delle due ampole di raccolta, i vapori condensabili si depositano in quantità non trascurabili all'interno degli air pins e dei tubi di collegamento fra le varie parti dell'impianto. Inoltre negli scrubbers i composti solubili in acqua si disciolgono in essa, mentre quelli insolubili si depositano sulla superficie della soluzione acquosa. Infine i deministers trattengono tracce di vapori ancora presenti nella corrente gassosa all'uscita degli scrubbers, mentre la trappola di gel di silice assorbe il vapore acqueo in essa presente. La trappola con gel di silice viene pesata pochi istanti prima dell'inizio dell'esperimento in quanto, se pesata con eccessivo anticipo, il suo contenuto iniziale di umidità potrebbe variare. L'operazione di pesata va effettuata anche alla fine dell'esperimento: la differenza fra il peso delle parti rimosse alla fine e all'inizio della prova di pirolisi fornisce la massa di liquido prodotto, mentre la frazione raccolta nelle ampole fornisce la massa di liquido raccolto che verrà successivamente analizzata. Il reattore viene portato alla temperatura di esercizio (800 K) inviando una corrente d'aria nell'intercapedine fra forno e reattore. In genere, il tempo richiesto per tale operazione è pari a circa 3 ore. A questo punto all'interno del reattore, viene fatto fluire azoto per 10 minuti in modo tale da rendere l'ambiente completamente inerte. Durante l'alimentazione la portata di azoto viene abbassata al valore di 1 ml/min per minimizzare la fuoriuscita del gas che si sviluppa, dopodiché viene riportata al valore di esercizio (8 l/min). Nel corso della prova vengono effettuati i campionamenti della fase gassosa. Per ogni prova sono stati effettuati 15-17 prelievi di un volume della fase gassosa compreso fra 40 e 60 ml. I campioni gassosi sono stati analizzati mediante il sistema Autosystem XL della Perkin Elmer costituito da un gascromatografo accoppiato ad un detector a conduttività termica (GC/TCD). Quando la temperatura misurata dalle termocoppie ritorna al valore stazionario iniziale il forno viene spento e il flusso di azoto interrotto. Tutte le parti rimovibili dell'impianto vengono smontate e pesate e contemporaneamente il reattore viene tappato ermeticamente prima dell'ingresso agli air pins per impedire l'entrata di aria, che, a contatto con il solido residuo nel reattore ancora caldo, ne causerebbe la combustione. Solo quando il reattore sarà completamente

freddo, il solido residuo che costituisce la frazione denominata char, verrà prelevato mediante un sistema di aspirazione e pesato.

2.3 Dinamica degli esperimenti di pirolisi

La dinamica degli esperimenti di pirolisi nell'impianto precedentemente descritto è stato oggetto di uno studio precedente (Branca et al., 2003). In questa tesi se ne riportano solo gli aspetti essenziali. Nelle figure 2.2-3 sono rappresentati, come esempio, le temperature registrate dalle termocoppie poste lungo l'asse del reattore durante l'esperimento di pirolisi del faggio e le concentrazioni delle specie gassose all'uscita dell'impianto in corrispondenza dei tempi di campionamento. Le temperature devono essere considerate una media fra la temperatura del letto e quella del gas interparticellare, per distanze inferiori all'altezza del letto di biomassa, e dei volatili, per distanze superiori.

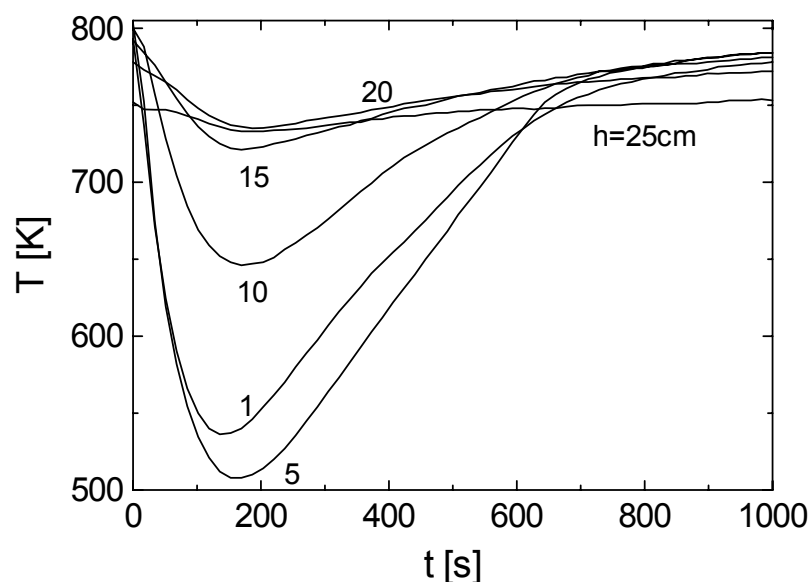


Fig. 2.2 Profili di temperatura durante l'esperimento di pirolisi di pellets di faggio ($T=800$ K, $Q_{N_2}=8$ l/min, massa alimentata $M_f=180$ g). I numeri in corrispondenza delle curve indicano la distanza in cm della termocoppia dal fondo del reattore.

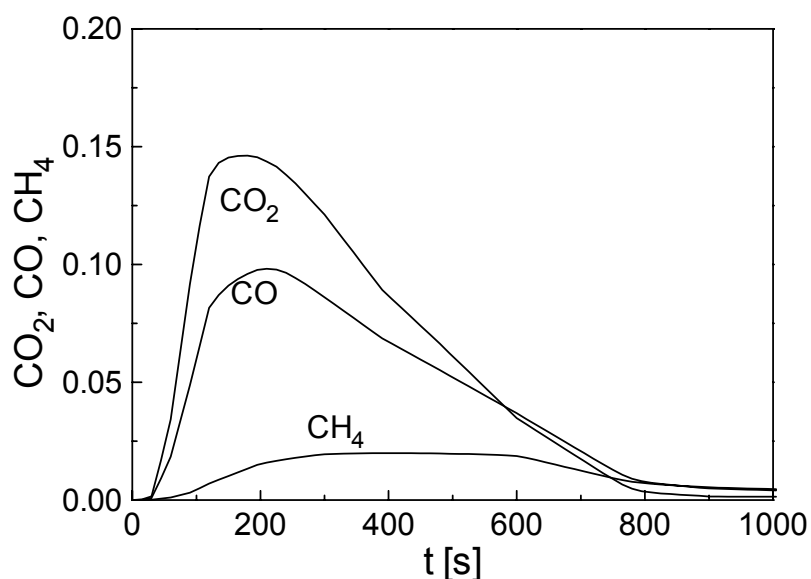


Fig. 2.3 Dinamica della fase gassosa all'uscita dell'impianto relativa all'esperimento di pirolisi dei pellets di faggio. Le concentrazioni volumetriche delle singole specie sono normalizzate rispetto alle concentrazioni di azoto.

Al momento dell'alimentazione viene introdotta biomassa a temperatura ambiente di conseguenza si osserva una brusca diminuzione della temperatura. Data la breve durata dell'alimentazione è corretto affermare che la biomassa si trova immediatamente esposta in un ambiente ad elevata temperatura e ciò permette l'avvio della degradazione delle diverse componenti. Inizialmente avviene la degradazione endotermica di estrattivi, emicellulosa e cellulosa, quando la temperatura raggiunge valori sufficientemente alti inizia la degradazione esotermica della lignina. Il processo di pirolisi ha luogo a temperature via via crescenti e risulta terminato prima che le temperature raggiungano nuovamente il valore stazionario iniziale. Di conseguenza il rilascio di gas e volatili avviene in condizioni termiche dinamiche per cui la reale temperatura di pirolisi e la velocità di riscaldamento delle particelle durante la degradazione sono difficili da determinare. Una valutazione approssimata della velocità di riscaldamento del sistema in esame, fatta in riferimento al tempo impiegato dalla temperatura a raggiungere un valore pari al 90% di quello stazionario, fornisce valori pari a circa 1K/s (pirolisi convenzionale).

2.4 Liquidi di pirolisi studiati

2.4.a Liquidi di pirolisi convenzionale

Sono stati studiati liquidi di pirolisi convenzionale ottenuti nell'impianto descritto nel par. 2.2 mediante due differenti set di esperimenti:

- esperimenti di pirolisi effettuati variando la biomassa alimentata; tali esperimenti sono stati condotti nella presente attività di ricerca e sono stati descritti nei paragrafi precedenti.
- esperimenti di pirolisi del faggio precedentemente condotti (Branca et al., 2003) al variare della temperatura del reattore.

2.4.b Liquidi di pirolisi veloce

I liquidi di pirolisi veloce sono stati prodotti in impianti commerciali e le loro caratteristiche sono sintetizzate nelle tab. 2.1-3.

Produttore	Alimentazione	Tipo di reattore	Temperatura di pirolisi [K]
BTG, Olanda	Miscela di softwood; Umidità: 10-12%; Particelle: 0.8 -1.1 mm	Cono rotante 150 kg/h	773
Dynamotive, Canada	85% pino, 15% abete; Umidità: 7%	Letto fluido 400 kg/h	733
Ensyn, Canada	Miscela di hardwood	Letto trasportato circolante; 650 kg/h	---
Pyrovac, Canada	Corteccia di softwood, tracce di corteccia di hardwood; Umidità: 12%	Letto mobile sottovuoto 3500kg/h	783

Tab.2.1 Caratteristiche dell'alimentazione e del tipo di reattore con cui sono stati ottenuti i liquidi di pirolisi veloce (Bridgwater e Peacocke, 2002).

Liquido di pirolisi	Contenuto di acqua [%wt]	Lignina pirolitica [%wt]	Contenuto di solido [%wt]	Viscosità @ 20°C [cSt]
Dynamotive	21.1	25	0.1	30
BTG	30.4	8	0.08	11
Pyrovac	15.7	44	1.02	206
Ensyn	20.3	54	0.43	226

Tab.2.2 Caratteristiche fisiche dei liquidi da pirolisi veloce; contenuto d'acqua determinato con il metodo di titolazione di Karl-Fisher, contenuto di solido ottenuto come frazione non solubile in etanolo (Oasmaa e Meier, 2002).

Liquido di pirolisi	C [%wt]	H [%wt]	N [%wt]	O [%wt]
Dynamotive	44.7	7.2	0.1	48.1
BTG	37.1	7.6	0.1	55.1
Pyrovac	51.4	7.0	0.3	41.6
Ensyn	47.2	6.9	0.1	45.6

Tab. 2.3 Analisi elementare dei liquidi da pirolisi veloce (Oasmaa e Meier, 2002).

2.5 Metodi di analisi dei liquidi di pirolisi

La caratterizzazione chimica dei liquidi di pirolisi è stata effettuata utilizzando due differenti tecniche analitiche complementari, gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC/MS) e cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC), mentre il contenuto d'acqua è stato determinato col metodo di titolazione di Karl-Fisher (ASTM E203-96). La tecnica GC/MS per l'analisi dei liquidi di pirolisi è una tecnica già consolidata per cui la metodologia di analisi era già nota (Branca et al., 2003); di seguito se ne discutono le caratteristiche essenziali. Tale tecnica è stata utilizzata per l'analisi dei liquidi ottenuti al variare della biomassa alimentata. Diversamente, per l'analisi mediante HPLC, descritta nel paragrafo seguente, si è reso necessario uno studio preliminare finalizzato alla scelta delle condizioni operative ottimali per l'analisi dei liquidi di pirolisi. La tecnica HPLC è stata impiegata per completare la caratterizzazione GC/MS dei liquidi di pirolisi convenzionale (Branca et al., 2003) ottenuti al variare della temperatura e dei liquidi di pirolisi veloce (BTG, Dynamotive, Ensyn e Pyrovac).

I liquidi di pirolisi sono stati conservati a 277 K e prima delle analisi sono stati miscelati per 10 min allo scopo di rendere il liquido omogeneo e filtrati con microfiltri da 0.45 μm (Millex-Gx).

L'analisi GC/MS è stata eseguita con un gascromatografo Focus GC (Thermo) che ospita una colonna capillare DB-1701, accoppiato ad uno spettrometro di massa DSQ (Thermo) equipaggiato con un detector a quadrupolo. Per la preparazione del campione i liquidi di pirolisi sono stati diluiti in acetone in concentrazione pari a 4.5% in peso, miscelati per 5 minuti e conservati a 4 °C fino al momento dell'analisi. L'iniezione del campione è stata eseguita manualmente con una siringa in vetro della Hamilton da 10 μl utilizzando la 'hot empty needle technique'. L'analisi qualitativa prevedeva l'acquisizione del campione in modalità full scan per un range di m/z (massa atomica su carica dello ione) compreso fra 30 e 300. In questo modo sono stati ottenuti i cosiddetti cromatogrammi in cui ad ogni picco (rappresentativo di un composto) è associato uno spettro di massa. Essendo già nota dalla letteratura la composizione chimica del liquido pirolisi del faggio, l'analisi qualitativa è stata condotta utilizzando come riferimento il cromatogramma relativo a tale liquido ed effettuando un confronto dei tempi di ritenzione e degli spettri associati ad ogni picco noto con i cromatogrammi rappresentativi dei liquidi di pirolisi delle altre biomasse. Trentasette composti sono stati identificati e quantificati. L'analisi quantitativa è stata effettuata scegliendo, per ogni picco, tre ioni rappresentativi del composto da quantificare. Per la quantificazione è stato adottato il metodo dello standard interno utilizzando fluorantene in concentrazione pari a 0.25 mg/mg_{acetone}. Le rette di calibrazione sono state costruite raggruppando i composti in 17 miscele standard. Sono state inizialmente preparate una soluzione madre (SM) e due sue diluizioni. Successivamente per alcuni composti il range di diluizioni è stato ampliato nelle zone di interesse.

2.6 Analisi HPLC

La frazione polare a bassa volatilità dei liquidi di pirolisi è stata caratterizzata con HPLC. Come è stato già detto, sono stati condotti studi preliminari finalizzati alla messa a punto di una tecnica ottimizzata per i liquidi in esame.

Il sistema HPLC (Agilent, serie 1100) comprende un'unità di degasaggio dell'eluente, una pompa quaternaria che preleva la fase mobile e assicura il flusso in colonna, un forno termostato che ospita una colonna cromatografica impaccata e due rivelatori in serie, DAD (Diode Array Detector) e RID (Refractive Index Detector). La colonna cromatografica

provvede alla separazione del campione nelle sue componenti; il rivelatore DAD fornisce lo spettro di assorbanza del campione separato nel campo di lunghezza d'onda 190-400 nm; il rivelatore RID fornisce un cromatogramma basato sulla differenza di indice di rifrazione dei composti che attraversano la cella di rivelazione rispetto ad un riferimento rappresentato dalla fase mobile pura. Affinché la separazione sia completa è necessario che la fase stazionaria della colonna abbia un'adeguata selettività nei confronti delle diverse specie presenti nel campione in modo tale che ad ogni sostanza corrisponda un tempo di ritenzione sufficientemente diverso dalle altre. D'altra parte una buona selettività non garantisce una completa separazione dei picchi (risoluzione): è necessario che la colonna abbia un'elevata efficienza (capacità di fornire picchi stretti) per evitare la sovrapposizione fra le code di picchi adiacenti. Selettività, efficienza e risoluzione, data la colonna, dipendono da diversi fattori quali tipo di fase mobile, temperatura della colonna e flusso dell'eluente che influenzano i fenomeni di trasporto di materia che intervengono nel meccanismo di separazione. Sono state utilizzate tre configurazioni di colonna cromatografica:

- a) Colonna Aminex HPX87H Biorad specifica per la separazione di acidi e carboidrati.
- b) Colonna Aminex HPX87P della Biorad specifica per la separazione carboidrati.
- c) Colonne Aminex HPX87H e 87P in serie.

La scelta delle condizioni operative ottimali per le prime due configurazioni è stata effettuata mediante un'analisi di sensitività della separazione nei confronti di temperatura del comparto termostato, flusso e pH dell'eluente.

2.6.a Scelta delle condizioni operative

- a) Colonna Aminex HPX87H

Allo scopo di analizzare l'intero campione di liquido e non solo la sua frazione idrosolubile ci si è concentrati sulla scelta della fase mobile. Il campione è completamente solubile in un solvente organico polare (metanolo o acetonitrile), ma il tipo di colonna consente l'utilizzo di un'analoga fase mobile in concentrazione volumetrica non superiore al 40%. Inoltre l'utilizzo di una fase mobile organica polare riduce notevolmente la risoluzione in quanto minimizza la differenza fra fase stazionaria e fase mobile. D'altra parte non è possibile utilizzare come solvente l'acetonitrile e come fase mobile l'acqua in quanto il contatto fra campione e acqua determinerebbe un frazionamento del campione in una fase organica idrofobica e in una idrosolubile all'interno della colonna. Poiché è stato osservato che il campione sembra completamente solubile in una soluzione di acetonitrile in acqua al 40%, per ovviare a questi inconvenienti è stata tentata un'eluizione in gradiente sciogliendo il campione in acetonitrile e

utilizzando una fase mobile a concentrazione variabile nel tempo: inizialmente la fase mobile era costituita esclusivamente da acqua; dopo un primo step la composizione della fase mobile veniva modificata aggiungendo acetonitrile la cui concentrazione variava con velocità costante da 0 a 40%. Il verificarsi di sovrappressioni in colonna, però, ha fatto supporre che in alcuni punti ci fossero comunque delle precipitazioni del campione. Ciò è spiegabile col fatto che la colonna non è un sistema a perfetta miscelazione e conseguentemente localmente la concentrazione di acetonitrile può raggiungere valori inferiori al 40%. In conclusione non esiste un eluente che, compatibilmente con i limiti imposti dalla colonna, consenta un'analisi del liquido di pirolisi nella sua interezza. Di conseguenza si è deciso di analizzare con HPLC solo la frazione idrosolubile dei liquidi di pirolisi utilizzando acqua come eluente. Inizialmente le condizioni operative sono state suggerite dagli studi sui liquidi di pirolisi della cellulosa precedentemente effettuati da Piskorz et al. (1988):

-fase mobile: soluzione di H_3PO_4 in H_2O 0.07N;

-T colonna= 65°C;

-flusso della fase mobile= 0.72ml/min.

In fig. 2.4 si riportano i cromatogrammi ottenuti con i detector DAD e RID del liquido BTG.

Il cromatogramma DAD è riferito ad una lunghezza d'onda pari a 194 nm.

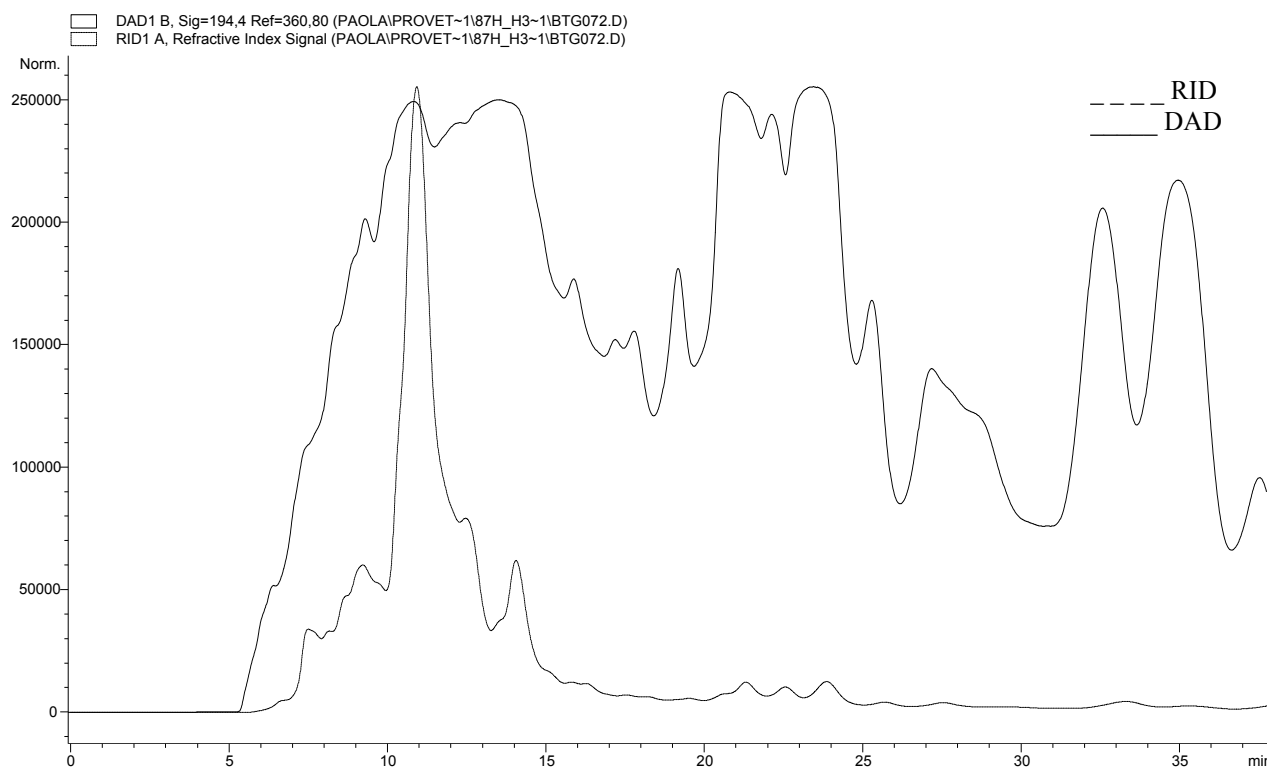


Fig. 2.4 Cromatogrammi del liquido BTG analizzato con colonna Aminex HPX87H (condizioni operative utilizzate da Piskorz et al. (1988)) ottenuti con i detector DAD e RID.

Entrambi i cromatogrammi danno una risoluzione molto scarsa. Infatti i composti presenti nei liquidi di pirolisi hanno uno spettro di assorbanza simile (monotono decrescente nell'intervallo 190-400 nm) per cui non è possibile individuare una lunghezza d'onda nel campo dell'ultravioletto che consenta una differenziazione dei composti.

Al fine di ottenere una separazione migliore è stata effettuata un'analisi di sensitività rispetto a pH della fase mobile, temperatura della colonna e flusso dell'eluente. I risultati di tale analisi hanno mostrato che la risoluzione migliora all'aumentare della temperatura, mentre per il flusso è necessario individuare un valore ottimale. Per valutare l'influenza del pH è stato effettuato un confronto fra l'eluente utilizzato da Piskorz et al. (1988) (soluzione di H_3PO_4 in H_2O 0.07N) e quello consigliato dal fornitore della colonna (soluzione di H_2SO_4 in H_2O 0.005M). Al termine di questa indagine sono state scelte le seguenti condizioni operative:

-fase mobile: soluzione di H_3PO_4 in H_2O 0.07N;

-T colonna= 60°C;

-flusso della fase mobile= 0.3ml/min.

In fig. 2.5 sono riportati due cromatogrammi del liquido BTG, rispettivamente ottenuti con le condizioni operative utilizzate da Piskorz et al. (1988) e con quelle scelte in questo studio. Dal confronto risulta evidente che nel secondo caso la separazione dei composti è migliore

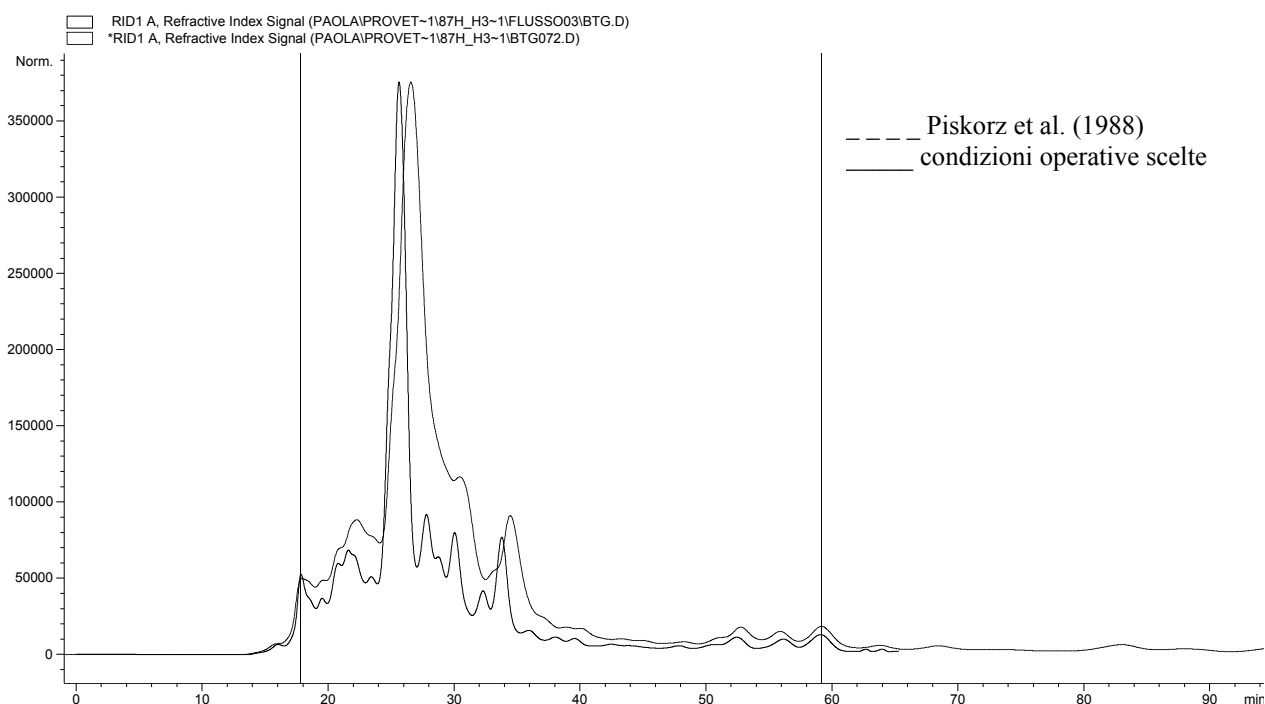


Fig. 2.5 Confronto fra i cromatogrammi del liquido BTG analizzato con colonna Aminex HPX87H utilizzando due differenti set di condizioni operative ottenuti con il detector RID.

b) Colonna Aminex HPX87P

Inizialmente sono state sperimentate le condizioni operative consigliate nel manuale della colonna:

-fase mobile: H₂O;

-T colonna= 80°C;

-flusso della fase mobile= 0.6ml/min.

L'analisi di sensitività ha permesso di stabilire che esse fornivano la migliore separazione possibile. In fig. 2.6 si riporta il cromatogramma ottenuto con i detector DAD e RID del liquido BTG.

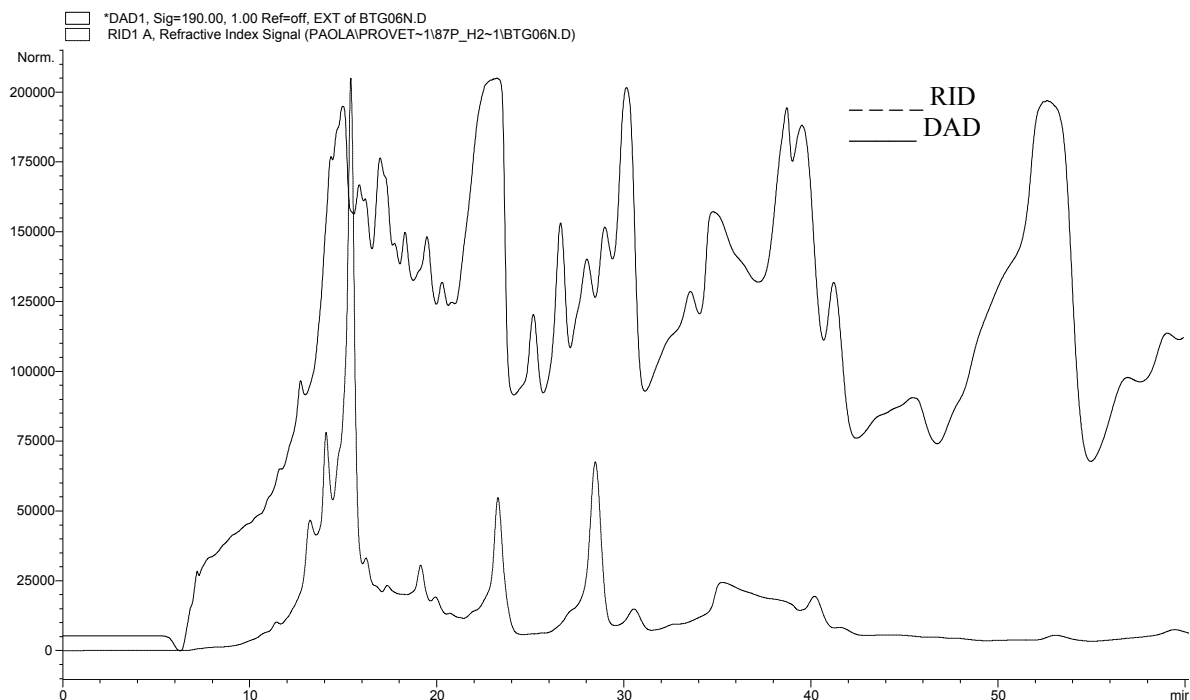


Fig. 2.6 Cromatogrammi del liquido BTG analizzato con colonna Aminex HPX87P ottenuti con i detector DAD e RID.

c) Colonne Aminex HPX87H e 87P in serie

Poiché la risoluzione di alcuni picchi non era ancora accettabile si è pensato di sovrapporre l'effetto delle 2 colonne 87P e 87H. Le colonne sono state montate in serie e raccordate con un tubo in PEK di lunghezza pari alla minima consentita in modo da minimizzare il rimescolamento delle sostanze già separate dalla prima colonna. Le condizioni operative sono state ottimizzate rispettando i limiti delle 2 colonne:

-fase mobile: H₂O;

-T colonna= 60°C;

-flusso della fase mobile= 0.3ml/min.

I risultati migliori sono stati ottenuti con la serie 87H-87P. In fig. 2.7 si riporta il cromatogramma del liquido BTG ottenuto con il detector RID.

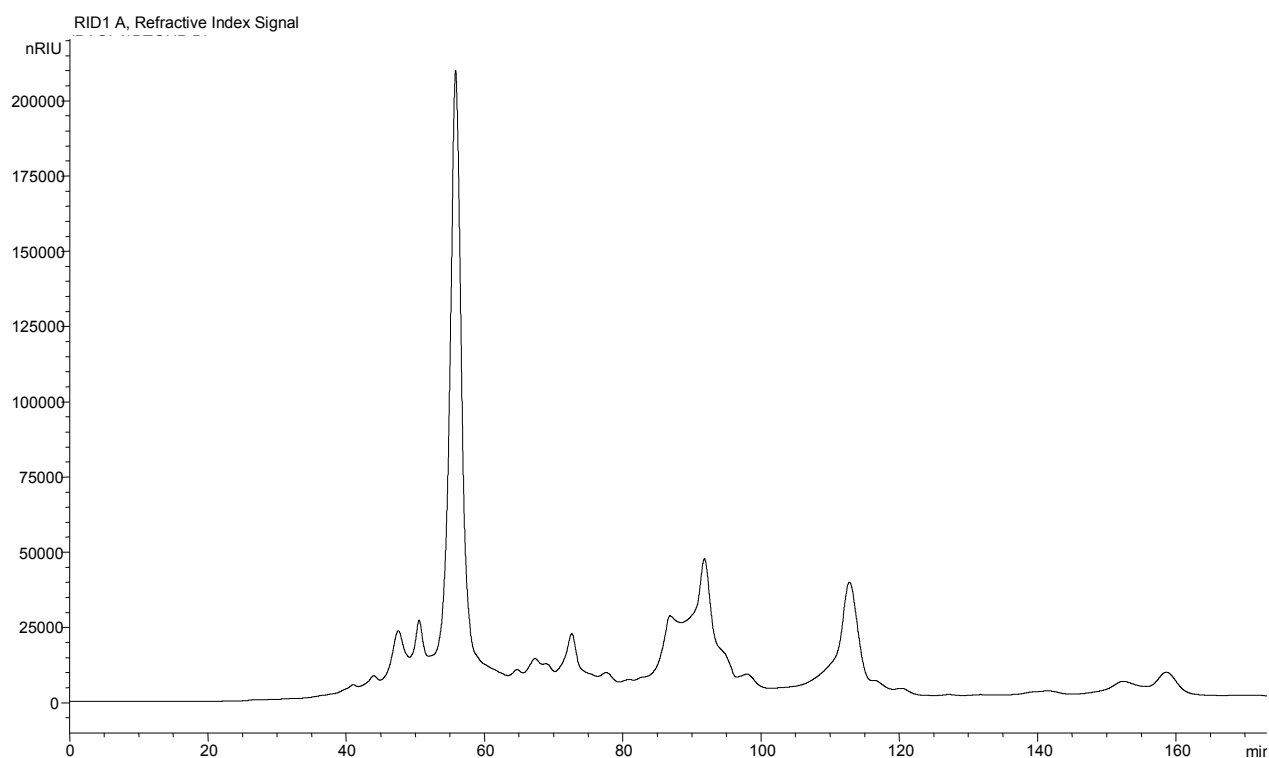


Fig. 2.7 Cromatogramma del liquido BTG analizzato con le due colonne Aminex HPX87H e 87P ottenuto con il detector RID.

Le condizioni operative adottate nelle tre differenti configurazioni (colonna 87H, colonna 87P, serie 87H-87P) sono riassunte in tabella 2.4.

Configurazione colonna	Fase mobile	T colonna [°C]	Flusso fase mobile [l/min]
87H	soluzione H ₃ PO ₄ in H ₂ O 0.07N	60	0.3
87P	H ₂ O	80	0.6
87H-87P	H ₂ O	60	0.3

Tab. 2.4 Condizioni operative del sistema HPLC nelle tre configurazioni.

2.6.b Preparazione dei campioni per le analisi

I liquidi di pirolisi, prima di essere iniettati, sono stati agitati per 10 min e filtrati con filtro 0.45 μm . Dopodiché il campione è stato preparato miscelando liquido di pirolisi e H_2O in rapporto ponderale 1:2. La soluzione è stata agitata per 5 min per separare al meglio la fase idrosolubile da quella idrofobica. La fase idrosolubile è stata successivamente filtrata con filtro 0.45 μm e iniettata in colonna.

2.6.c Analisi qualitativa

L'analisi qualitativa è stata finalizzata all'identificazione dei composti presenti nei liquidi di pirolisi non rilevabili con GC/MS. Le acquisizioni sono state effettuate con detector RID capace di dare una migliore risoluzione dei picchi rappresentativi di ogni composto. L'identificazione è avvenuta mediante confronto dei tempi di ritenzione dei picchi incogniti con quelli di composti standard noti. Infatti la somiglianza degli spettri di assorbanza dei composti dei liquidi di pirolisi rende inutile l'uso DAD. Fissate le condizioni operative, ciascuno standard ha un tempo di ritenzione caratteristico. Tali composti, se presenti nei liquidi di pirolisi, verranno rilasciati nello stesso tempo; in questo modo il confronto fra i tempi di ritenzione ha consentito l'identificazione dei picchi ignoti. In tabella 2.5 è riportato un elenco dei composti standard iniettati e il corrispondente tempo di ritenzione misurato nella colonna 87H. Gli standard sono stati scelti fra i composti già identificati con HPLC dai laboratori Round Robin presenti in quantità significativa nei liquidi di pirolisi veloce. Inoltre sono stati iniettati anche gli standard delle specie già identificate e quantificate con la tecnica GC/MS (Branca et al., 2003). Avendo verificato che nelle tre configurazioni scelte l'intervallo temporale di interesse per i nostri studi si esauriva dopo 52 minuti la durata la durata delle analisi è stata fissata a 60 minuti. Per questo motivo in tabella i composti corrispondenti ai picchi con tempo di eluizione superiore a 60 minuti sono classificati come composti assenti nella zona di interesse (A).

ID N°	Compound	Formula	M _w	RT 87H [min]	RT 87P [min]	RIF
1	Cellobiose			16.466		1,2
2	Glucose			19.361		1,2
3	Xylose			20.53		1
4	Fructose			20.702		2
5	Oxobutanoic Acid			21.346		1
6	Glyoxal			21.493		1,2
7	Xylitol			23.205		

ID N°	Compound	Formula	M _w	RT 87H [min]	RT 87P [min]	RIF
8	Gliceraldehyde			23.435		
9	Methylglyoxal			24.783		2
10	Levoglucozan			24.799		3
11	anhydroglucose			24.915		
12	Furfuryl alchool			24.953		3
13	Hydroxyacetaldehyde			25.473		3
14	Formic Acid			27.566		1,2
15	Formaldehyde			27.689		1,2
16	Furantetrahydro-2,5-dimethoxy (cis)			28.669		3
17	5-Methyl-2-furaldehyde			29.708		3
18	Acetic acid			29.93		3
19	Levulic Acid			30.94		1
20	α-angelicalactone			31.671		3
21	Ethylen glycol			32.29		2
22	Acetol			33.741		3
23	Acetoxyacetone			34.116		3
24	Propionic acid			34.364		3
25	Acetaldehyde					1
26	Acrylic Acid			37.721		1
27	Furantetrahydro-2,5-dimethoxy (trans)			37.928		3
28	Methyl alchool			37.944		1
29	1-Hydroxy-2-butanone			39.63		3
30	Ethyl alchool			42.74		1
31	Acetone			42.826		1
32	2-Propanol			46.519		1
33	2-Furoic Acid			49.004		
34	2-Buthanone (MEK)			52.005		1
35	(5H)-Furan-2-one			52.633		3
36	Hydroquinone			53.982		3
37	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde			56.171		3
38	Phenol		A			3
39	Guaiacol		A			3
40	o-Cresol		A			3
41	p-Cresol		A			3
42	m-Cresol		A			3
43	4-Methyl guaiacol		A			3
44	2,5-Dimethyl phenol		A			3
45	2,4-Dimethyl phenol		A			
46	3,4-Dimethyl phenol		A			3

ID N°	Compound	Formula	M _w	RT 87H [min]	RT 87P [min]	RIF
47	4-Ethyl guaiacol		A			3
48	Eugenol		A			3
49	Syringol		A			3
50	Isoeugenol (cis)		A			3
51	Isoeugenol (trans)		A			3
52	4-Methyl syringol		A			3
53	4-Aceton guaiacol		A			3
54	Syringaldehyde		A			3
55	Acetosyringone		A			3
56	2-Acetylfuran		A			3
57	2-Methyl-2-cyclopentenone		A			3
58	Buthanol		A			1
59	Furan		A			3
60	3ethyl-2hydroxy-2cyclopenten-1-one		A			3
61	2-Furaldehyde		A			3
62	3-Methyl-2-cyclopentenone		A			3
63	Vanillin		A			3

Tab. 2.5 Tempi di ritenzione dei composti sandard analizzati con colonna Aminex 87H.

2.6.d Analisi quantitativa

Tra le specie identificate solo quelle non individuate nella precedente analisi GC/MS sono state quantificate. Il requisito fondamentale che un composto identificato deve aver per poter essere quantificato è la accertata purezza del picco che lo rappresenta. Non tutte le specie di interesse soddisfano questa condizione, alcune infatti coeluiscono e poiché hanno uno spettro di assorbimento abbastanza simile non possono essere isolate mediante l'analisi spettrale. Sono stati quantificati otto composti utilizzando, per ognuno di essi, la configurazione di colonne che forniva la risoluzione migliore. La quantificazione è stata effettuata col metodo dello standard esterno e per minimizzare l'errore dovuto alla sovrapposizione delle code di picchi adiacenti si è ritenuto opportuno effettuare una taratura basata sulle altezze dei picchi. Per ogni composto è stata costruita una retta di taratura con 4 punti ipotizzando un legame lineare fra altezza dei picchi e concentrazione dei composti.

L'intervallo di diluizioni è stato ottenuto per successive approssimazioni in modo tale che fosse limitatamente ampio e che contenesse i risultati delle quantificazioni. Di seguito (tab.

2.6) è riportato un elenco delle specie quantificate e delle diluizioni utilizzate per la costruzione delle rette di taratura.

N	Composto	Colonna	Dil1	Dil2	Dil3	Dil4
1	Glucosio	H	4.90e-3	2.61e-3	1.66e-3	4.04e-4
2	Xylosio	serie H_P	4.95e-3	9.99e-4	7.01e-4	3.46e-4
3	Fruttosio	P	3.90e-3	1.87e-3	8.92e-4	3.38e-4
4	Glyoxal	serie H_P	2.00e-2	9.83e-3	1.00e-3	3.50e-4
5	Gliceraldeide	H	1.04e-2	6.01e-3	2.99e-3	5.81e-4
6	Glicol etilenico	H	1.08e-2	4.84e-3	3.09e-3	1.21e-3
7	Acetaldeide	H	1.80e-2	1.41e-2	7.49e-3	4.44e-3
8	2-Butanone	P	4.36e-3	2.09e-3	9.98e-4	3.77e-4

Tab. 2.6 Diluizioni utilizzate per la costruzione delle rette di taratura.

Per verificare la riproducibilità dell'analisi ogni campione è stato iniettato due volte. Il metodo di quantificazione fornisce la concentrazione del composto nel campione iniettato. Per ottenere la concentrazione su base di liquido totale è necessario conoscere la frazione di liquido analizzata che, come detto precedentemente, costituisce solo la parte idrosolubile del liquido totale. Nei liquidi di pirolisi convenzionale tale frazione può essere considerata unitaria (la percentuale di lignina pirolitica è trascurabile). Per quanto riguarda i liquidi da pirolisi veloce, invece, è stato utilizzato il valore medio del contenuto di lignina pirolitica calcolato dai laboratori Round Robin (Oasmaa e Meier, 2002). Ovviamente in questo caso si è supposto che l'efficienza dell'estrazione della fase idrosolubile con acqua fosse unitaria. Riassumendo, per ogni campione:

$$C_L = f \times C_{HPLC} / C'_S$$

con

$$f = (C_S^{-1} + 1 - X) / (C_S^{-1} + 1)$$

dove

C_L : concentrazione del composto nel liquido totale;

C_{HPLC} : concentrazione del composto nel campione ottenuta dal metodo di quantificazione;

C'_S : concentrazione del liquido totale nel campione iniettato;

C_S : concentrazione del liquido totale in H_2O nel campione iniettato;

X: valore medio del contenuto di lignina pirolitica calcolato dai laboratori Round Robin (Oasmaa e Meier, 2002) espresso come frazione ponderale sul liquido totale.

2.7 Sistema termogravimetrico per lo studio della reattività in aria dei liquidi di pirolisi

I liquidi di pirolisi convenzionale prodotti in quest'attività di ricerca sono stati studiati in un sistema termogravimetrico allo scopo di studiarne la reattività in aria in condizioni di controllo cinetico. Il set di esperimenti è stato condotto utilizzando i liquidi raccolti nelle ampole (frazione A) e negli scrubbers. In particolare, delle due fasi presenti negli scrubbers, è stata considerata solo la frazione idrofobica (frazione S). Sono stati esclusi dal set di esperimenti liquidi aventi composizione simile della frazione A e liquidi con contenuto d'acqua elevato (>65%) in quanto poco attraenti dal punto di vista energetico. La frazione S relativa al liquido derivato dalla paglia non è stata sottoposta ad esperimenti termogravimetrici in quanto si presentava contaminata da segatura di legno non pirolizzato. Il liquido raccolto negli scrubbers nel caso della pirolisi della cellulosa, invece, si presentava sottoforma di un'unica fase acquosa. Di seguito verranno date sintetiche informazioni sul sistema termogravimetrico utilizzato descritto in dettaglio in Branca et al. (2005). Esso è costituito da una camera di riscaldamento radiante, un reattore di quarzo, un controllore PID, un sistema di alimentazione di aria (portata volumetrica=77ml/s), una bilancia analitica e un sistema di acquisizione dati. Il sistema di riscaldamento è un forno radiante capace di generare una zona uniformemente riscaldata in cui è posto il reattore di quarzo. Il campione (40 mg), depositato in un cestello semisferico ($D_f=10\text{mm}$, $H=5\text{mm}$, $S=1\text{mm}$) di quarzo, è posizionato al centro della zona uniformemente riscaldata su un supporto portacampione solidale alla bilancia analitica. Ciò permette di monitorare in continuo la perdita di peso del campione durante l'esperimento. Al fine di condurre un processo termicamente controllato, l'intensità del flusso di calore è stata scelta come variabile manipolabile sulla base della differenza fra temperatura desiderata e temperatura reale misurata da una termocoppia posta a contatto col campione in prossimità della base del cestello. Il protocollo sperimentale, definito in un precedente studio sui liquidi di pirolisi (Di Blasi et al., 2005 a), prevedeva due stadi: la devolatilizzazione dei liquidi e la combustione del residuo solido (char secondario). Nel nostro caso è stato trattato solo il primo stadio imponendo una velocità di riscaldamento di 5 K/min e una temperatura finale di 600 K. Monitorando la perdita di peso del campione è stata seguita l'evoluzione nel tempo della frazione di massa, Y , definita come rapporto fra il peso attuale e il peso iniziale del campione. L'opposto della derivata temporale, $-dY/dt$, rappresenta la velocità di perdita di peso del campione.

2.8 Sistema di combustione di singola goccia

I liquidi di pirolisi veloce, le cui caratteristiche essenziali sono indicate nel par.2.4, sono stati testati in un sistema di combustione di singola goccia. L'apparato sperimentale, descritto in dettaglio in Massoli et al. (2005), è costituito da una camera di combustione con aria stagnante dotata di 4 finestre di accesso in quarzo: due finestre laterali, un accesso anteriore per l'introduzione del campione e per l'acquisizione video del processo e una finestra posteriore per l'illuminazione della camera. La goccia del campione viene sospesa al giunto di una termocoppia (tipo K, cromo-alluminio, $d=75\text{ }\mu\text{m}$), mentre una serpentina, attraversata da corrente e posta alla base del sistema di sospensione della goccia, fornisce calore per consentirne l'ignizione. La tensione di alimentazione della serpentina è sincronizzata con il sistema di acquisizione video e l'oscilloscopio preposto alla registrazione del profilo termico. Sistema di acquisizione e di registrazione presentano un ritardo compreso fra 1 e 8 ms per una velocità di acquisizione video compresa fra 1000 e 125 frames/s. Poichè la goccia non ha simmetria sferica, ma assume una forma ellissoidale è stato scelto, come dimensione caratteristica, il diametro equivalente $D_E = (D_X^2 + D_Y^2)^{0.5}$, dove D_X e D_Y sono gli assi dell'ellissoide di rotazione rappresentativo della goccia. Il diametro così definito coincide con il diametro di una sfera avente lo stesso volume dell'ellissoide. Le dimensioni, misurate in pixels, sono state convertite in mm mediante una calibrazione basata sulla dimensione nota dei fili della termocoppia. L'evoluzione del campione durante il processo è stata seguita mediante un sistema di acquisizione digitale (Motionscope della Redlake). La velocità di acquisizione è inversamente proporzionale al tempo massimo di acquisizione per cui essa è stata scelta sulla base della durata del processo. In tutti i casi esaminati è stata impostata una velocità pari a 125 frames/s ad eccezione del caso dell'olio Ensyn per il quale è stata impostata una velocità inferiore, pari a 50 frames/s. La velocità di acquisizione dell'oscilloscopio era invece rispettivamente pari a 200 e 100 punti/s. La camera di combustione è schematizzata in fig. 2.8.

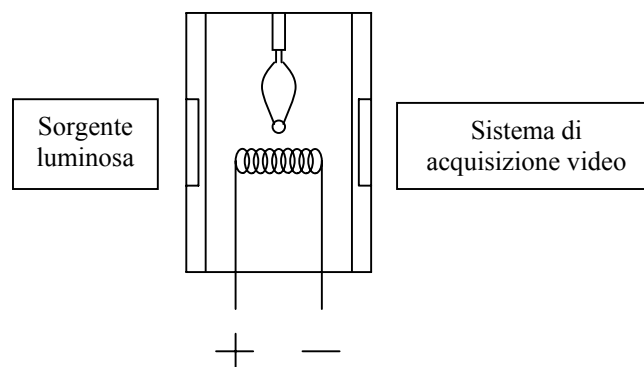


Fig.2.8 Schema della camera di combustione.

CAPITOLO 3

Pirolisi di biomasse e caratterizzazione chimica dei liquidi prodotti

3.1 Presentazione dei risultati

Sono stati condotti esperimenti di pirolisi in un reattore a letto fisso (vedi Cap. 2) utilizzando una temperatura di 800 K. Allo scopo di valutare l'influenza di alcuni parametri importanti, quali proprietà fisiche e composizione chimica, sulle rese e sulla composizione dei prodotti di pirolisi sono stati utilizzati differenti tipi di legno. Gli esperimenti sono stati eseguiti in modo tale da mettere in evidenza l'effetto separato delle variabili di interesse:

- natura e composizione chimica del campione: in questo caso sono stati confrontati legno di softwood e legno di hardwood in pellets di densità paragonabile;
- densità del letto di biomassa: a tale scopo sono stati condotti esperimenti su legno di faggio alimentato in pellets e in cubetti. Data la stessa composizione chimica i due tipi di campioni consentivano di ottenere letti di biomassa a differente densità.

L'influenza combinata di questi due fattori è stata successivamente studiata confrontando cinque differenti tipi di legno in cubetti appartenenti alla categoria degli hardwoods aventi differenti proprietà fisico-chimiche: faggio, pioppo, ulivo, ciliegio e vite. Tutti i campioni studiati, ad eccezione della vite, sono stati preventivamente privati della corteccia. Inoltre, il faggio è stato ottenuto dal tronco dell'albero, mentre gli altri campioni rappresentano residui di potatura.

La composizione chimica e la natura delle componenti della biomassa, rivestono un ruolo fondamentale nella determinazione dei prodotti di pirolisi. Le reazioni di decomposizione, inoltre, sono notevolmente influenzate dalla presenza di composti alcalini presenti nelle ceneri. Allo scopo di studiare l'effetto di questi due fattori la biomassa è stata sottoposta a due tipi di pretrattamenti:

- frazionamento: gli esperimenti di pirolisi sono stati condotti utilizzando corteccia di (hardwood) precedentemente separata dal tronco e i prodotti ottenuti sono stati confrontati con quelli tipicamente ottenuti dalla pirolisi di hardwoods;
- estrazione con acqua: legno di abete e gusci di nocciole sono stati alimentati al reattore di pirolisi dopo aver subito un processo di estrazione allo scopo di ridurre il contenuto di ceneri. L'estrazione è stata eseguita immergendo 100 g di campione in 1 l di acqua distillata a 60°C per 2 ore.

La composizione chimica e la natura delle componenti del legno variano a seconda della categoria di legno considerata, inoltre le loro caratteristiche sono influenzate dalla tecnica utilizzata per la loro separazione. In ogni caso la conoscenza dei loro meccanismi di degradazione è molto importante per la comprensione del comportamento pirolitico del legno. In questo studio sono stati condotti esperimenti di pirolisi su cellulosa e lignina che costituiscono due delle principali componenti del legno.

In letteratura esiste un'ampia trattazione sulla pirolisi di differenti categorie di legno sottoposte a processi di pirolisi veloce in letti fluidizzati o di pirolisi convenzionale di singoli campioni di grandi dimensioni o di letti impaccati. Scarse informazioni, invece, si hanno sulla pirolisi dei residui agricoli; solo pochi residui sono stati studiati e nella maggior parte dei casi l'attenzione è stata posta sul comportamento termogravimetrico e sulla modellazione cinetica. In questo studio sono stati condotti esperimenti di pirolisi convenzionale su sei differenti tipi di biomasse classificabili come residui agricoli tipici dei Paesi appartenenti all'area mediterranea: gusci di nocciole, paglia, sansa, vinaccia, bucce d'arancia e steli di carciofo. I residui agricoli sono stati confrontati con campioni di legno di faggio.

Lo studio comparato della pirolisi delle diverse biomasse è stato effettuato utilizzando le seguenti variabili:

- profilo termico durante la pirolisi, misurato dalle termocoppie poste lungo l'asse del reattore a diverse altezze dal fondo (1, 5, 10, 15, 20, 25 cm);
- temperatura media, definita come media temporale dei profili termici misurati dalle termocoppie di cui sopra calcolata su un tempo pari al tempo di conversione (t_c);
- tempo di conversione (t_c), definito come tempo necessario al rilascio del 90 % della fase gassosa;
- rese dei prodotti; con il termine 'gas' è stato indicato l'insieme dei prodotti non condensabili, mentre le specie condensabili depositate nella parte dell'impianto compresa fra l'ingresso degli air-pins e l'uscita del primo deminster è stata indicata come 'liquido'; infine il residuo solido all'interno del reattore è stato indicato come 'char';
- composizione della fase gassosa; le principali specie gassose prodotte sono state identificate e quantificate mediante GC/TCD; queste misure sono state utilizzate per la valutazione della resa della fase gassosa;
- composizione della fase liquida; 36 delle principali specie liquide identificate nei liquidi di pirolisi sono state quantificate mediante GC/MS. La fase liquida analizzata corrisponde a quella raccolta nelle ampole di condensazione che non costituisce la

totalità della fase liquida prodotta considerata nel calcolo della resa totale. In particolare, all'uscita dalle ampole di condensazione la corrente gassosa attraversa una serie di due scrubbers contenenti acqua nei quali deposita i vapori condensabili che ancora contiene. In tutti i casi studiati, alla fine delle prove, negli scrubbers si raccoglie un liquido bifasico costituito da una frazione acquosa di specie idrosolubili estremamente diluita e una frazione insolubile in acqua di consistenza melmosa costituita da specie più pesanti. Queste due frazioni, a causa di problemi connessi alla separazione delle due fasi, non sono state quantificate.

Infine la tecnica HPLC è stata utilizzata per la caratterizzazione di liquidi di pirolisi convenzionale prodotti a diverse temperature (600-900 K) (Branca et al., 2003) e liquidi di pirolisi veloce, ottenuti mediante differenti processi produttivi (Oasmaa e Meier, 2002), precedentemente caratterizzati mediante GC/MS (Branca et al., 2003). L'applicazione di tale tecnica ha permesso l'identificazione di composti polari presenti nei bio oli non rilevabili mediante GC/MS. Tuttavia, la scarsa efficienza di separazione delle colonne per HPLC utilizzate per i liquidi di pirolisi fornisce risultati affetti da un margine di errore non valutabile. Inoltre le quantificazioni effettuate sono affette da un errore aggiuntivo dovuto alla difficoltà nella determinazione del contenuto di lignina pirolitica nei liquidi di pirolisi. Basti pensare alle rilevanti differenze osservate nei risultati forniti dai diversi laboratori del Round Robin (Oasmaa e Meier, 2002) sui liquidi di pirolisi veloce. Queste considerazioni unite alla constatazione dell'esiguo apporto fornito dalla tecnica HPLC alla caratterizzazione dei liquidi di pirolisi osservato nel caso dei liquidi già disponibili ci hanno spinto a non utilizzare tale tecnica nella caratterizzazione dei liquidi prodotti in questa attività di ricerca.

3.2 Influenza della composizione chimica e della pellettizzazione sui prodotti della pirolisi del legno

3.2.a Influenza della composizione chimica

Le biomasse sono costituite principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. Inoltre contengono i cosiddetti estrattivi, miscele di zuccheri a basso peso molecolare, e ceneri. Le componenti principali, in un processo di pirolisi, degradano producendo differenti prodotti, pertanto il loro contenuto nella biomassa iniziale influisce notevolmente sulla resa dei prodotti e sulla loro composizione. Inoltre, le stesse componenti a seconda della categoria di legno considerata hanno differente struttura e di conseguenza sono soggette a differenti meccanismi di degradazione. Infine anche all'interno della stessa categoria esistono varietà di

legno che presentano deviazioni notevoli dalle proprietà standard della categoria di appartenenza.

In questo studio gli effetti della composizione chimica della biomassa sono stati investigati su due varietà di legno rappresentative delle categorie hardwood e softwood. La composizione chimica e le proprietà fisiche sono riportate nelle tab.3.1-2.

biomassa	dimensione pellet [cm]	densità letto [g/cm³]	densità pellet [g/cm³]	altezza letto [cm]
Hardwood (pellets)	0.6	0.65	1.04	9.8
Softwood (pellets)	0.6	0.67	1.14	9.5

Tab.3.1 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Hardwood (pellets)	2.0	23.0	75.0	0.4
Softwood (pellets)	3.8	29.0	67.0	0.2

Tab.3.2 Composizione chimica dei pellets di hardwood e di softwood. Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

I profili termici registrati durante le prove, come si osserva dalla fig.3.1.a, sono qualitativamente simili, in particolare nella fase iniziale sono perfettamente sovrapponibili, in quanto la temperatura è dettata prevalentemente dal trasporto di calore quindi dalle proprietà fisiche del legno e principalmente dalla densità del letto. Quando la temperatura raggiunge valori sufficientemente alti da consentire l'inizio delle reazioni di degradazione i profili termici dei due legni si discostano a causa della diversa natura e composizione chimica delle componenti.

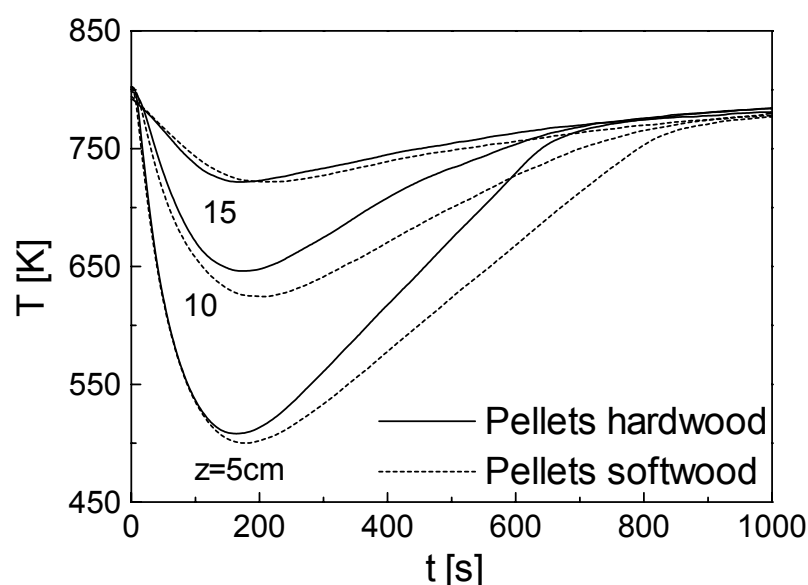


Fig. 3.1.a Profili di temperatura durante l'esperimento di pirolisi di pellets di hardwood e softwood ($T=800$ K, $Q_{N_2}=8$ l/min, massa alimentata $M_I=180$ g). I numeri in corrispondenza delle curve indicano la distanza in cm della termocoppia dal fondo del reattore.

Dalla fig. 3.1.b, in cui è riportato anche il profilo termico lungo l'asse del reattore nelle condizioni stazionarie prima dell'alimentazione, si evince che il letto di biomassa in entrambi i casi è contenuto nella zona isoterma del reattore a temperatura più alta. Come si vede le temperature medie relative ai due tipi di pellets sono simili a causa della similitudine fra proprietà fisiche del letto.

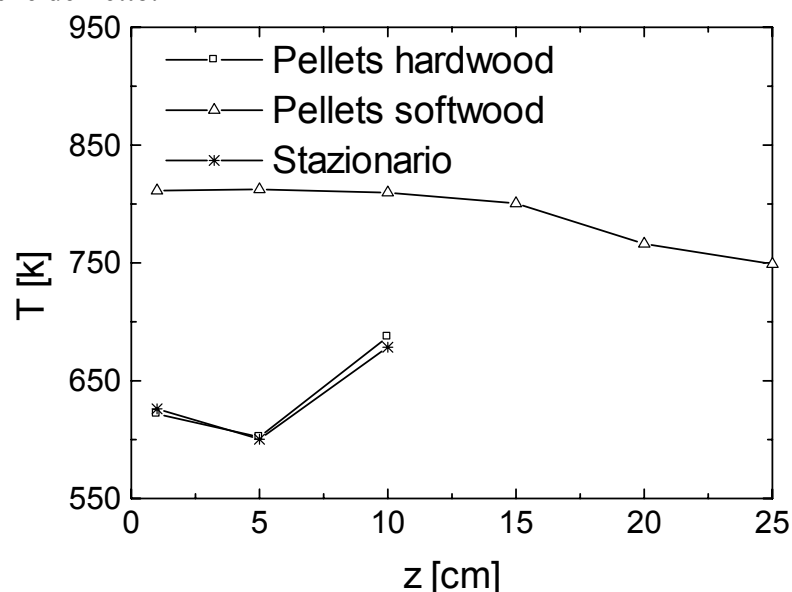


Fig.3.1.b Temperatura media lungo l'asse del reattore in funzione della distanza dal fondo. Il caso stazionario si riferisce a temperature reali mentre negli altri casi le temperature rappresentano la media temporale integrale su un tempo pari a t_{90} .

Le rese dei prodotti di pirolisi e i tempi di conversione sono riportati in tab.3.3.

biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Hardwood (pellets)	24.3	12.3	54.4	762
Softwood (pellets)	24.1	11.4	56.2	954

Tab.3.3 Tempo di conversione e rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

I pellets di softwood sono caratterizzati da tempi di conversione maggiori probabilmente a causa della diversa reattività intrinseca di estrattivi, emicellulosa (bassa T) e lignina (alta T). Nonostante le differenze nella composizione chimica della biomassa, le rese dei prodotti sono confrontabili. Le rese delle specie gassose sono riportate in tab. 3.4.

biomassa [%wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Hardwood (pellets)	7.69	3.81	0.71	0.05	0.06	tracce
Softwood (pellets)	6.63	3.92	0.75	0.03	0.11	tracce

Tab.3.4 Rese delle specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Le specie più abbondanti sono CO₂, CO e CH₄, gli idrocarburi a due atomi di carbonio (etano ed etilene) sono presenti in quantità limitata, mentre l'idrogeno è presente solo in tracce. Le basse rese di idrocarburi a 2 atomi di carbonio testimoniano la limitata attività delle reazioni di degradazione secondaria nelle condizioni termiche esaminate. In tali condizioni la produzione di CO₂ e CO è dovuta essenzialmente alla degradazione dell'olocellulosa (emicellulosa prima e cellulosa poi) (Di Blasi, 1993; Antal e Varhegyi, 1995). I pellets di hardwood danno una resa di CO₂ maggiore dei pellets di softwood in accordo col più elevato contenuto della frazione olocellulosica. Le rese di CO e CH₄ sono paragonabili.

La composizione della fase liquida (tab. 3.5-6), che costituisce in entrambi i casi circa il 70% del liquido prodotto, è qualitativamente simile per entrambi i campioni studiati. Il confronto è stato effettuato su 36 composti suddivisi nelle 6 classi indicate nel lavoro di Branca et al. (2003): carboidrati maggiori, carboidrati minori, fenoli, guaiacoli, siringoli e furani.

Composto [%wt liquido]	Pellets hardwood	Pellets softwood
Glicolaldeide	8.41	13.63
Acido acetico	17.48	8.77
Acetolo	2.57	4.29
Levogluocosano	2.17	3.79
Fenolo	0.11	0.12
Acido propionico	0.44	0.43
Guaiacolo	0.54	0.84
4Metilsiringolo	0.54	0.06
Idrochinone	0.12	0.11
o-Cresolo	0.09	0.10
m,p-Cresolo	0.13	0.16
Furantetraidro-2,5dimetossi (trans+cis)	0.07	0.05
Acetosiringone	0.19	0.00
2Acetilfurano	0.09	0.09
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.23	0.19
4Etilguaiacolo	0.22	0.34
4Acetonguaiacolo	0.16	0.26
Siringaldeide	0.15	0.00
2Etilfenolo	0.01	0.00
2Metil-2ciclopentenone	0.09	0.08
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.05	0.07
Isoeugenolo (trans+cis)	0.34	0.61
Vanillina	0.10	0.20
4Metilguaiacolo	0.62	1.42
Eugenolo	0.06	0.10
Siringolo	0.93	0.00
3Metil-2Ciclopentenone	0.11	0.10
2(5H)Furanone	0.55	0.62
5Metil-2Furaldeide	0.26	0.31
2Metossi-4propilfenolo	0.06	0.08
1Idrossi-2butanone	0.95	0.88
3,4Dimetilfenolo	0.01	0.02
Acetossiacetone	0.24	0.22
2Furaldeide	1.08	0.73
Tot	39.16	38.65

Tab.3.5 Composizione dei liquidi di pirolisi di pellets di hardwood e softwoods (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_f =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [%wt liquido]	Pellets hardwood	Pellets softwood
Carboidrati maggiori	30.6	30.5
Carboidrati minori	2.1	1.9
Fenoli	0.6	0.7
Guaiacoli	2.1	3.8
Siringoli	1.8	0.1
Furani	2.2	2.1
Acqua	39.1	40.4
Tot	78.4	79.4

Tab.3.6 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi di pellets di hardwood e softwoods (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_f =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Dal punto di vista qualitativo la composizione dei liquidi si presenta molto simile. I composti principali sono glicolaldeide, levoglucosano, acetolo e acido acetico, tutti derivati dalla degradazione della frazione olocellulosica. In termini quantitativi la composizione dei liquidi si presenta piuttosto differente probabilmente a causa della differente natura chimica dell'emicellulosa. Infatti, l'emicellulosa degli hardwood è costituita da xilano, mentre quella dei softwood da glucomannano (Theander, 1985), pertanto questi due diversi tipi di carboidrati potrebbero dar luogo a differenti meccanismi di degradazione come già osservato in precedenti studi termogravimetrici (Gronli et al., 2002). Il liquido derivato da hardwood ha un minore contenuto di glicolaldeide, levoglucosano e acetolo a fronte di un contenuto maggiore di acido acetico. Il contenuto di acqua è simile in accordo con le rese di char. L'emicellulosa potrebbe essere responsabile delle differenze osservate fra i due liquidi relativamente al contenuto di acidi carbossilici (Murwanashyaka et al., 2001). Come già noto in precedenza il liquido di pirolisi degli hardwoods, è caratterizzato da un contenuto di guaiacoli inferiore al liquido ottenuto da softwood, mentre il contrario si osserva per i siringoli. In questo caso la spiegazione va ricercata nella natura della lignina. La lignina degli hardwoods tende a degradare producendo sia guaiacoli che siringoli, mentre quella dei softwoods fornisce come prodotti di degradazione unicamente guaiacoli (Greenwood et al., 2002). In generale si osserva che nonostante il più elevato contenuto di lignina dei softwoods, il contenuto dei prodotti da essa derivati è simile per i due liquidi esaminati (rispettivamente 3.86 e 3.83 %wt) a testimonianza del fatto che la lignina dei softwoods è caratterizzata da una minore reattività.

3.2.b Effetto della pellettizzazione

Il processo di pellettizzazione è largamente utilizzato per molti tipi di biomassa e presenta l'indubbio vantaggio di disporre di un combustibile solido più maneggevole e pregiato rispetto alla biomassa di origine. Risulta, infatti, facilitato sia lo stoccaggio, sia l'alimentazione di fornaci e reattori e si registra un notevole aumento del contenuto energetico su base volumetrica. Dal punto di vista dei processi di conversione termochimica della biomassa, la pellettizzazione induce un aumento della densità del letto presente nei reattori di conversione incidendo notevolmente sul profilo termico all'interno del letto e quindi sulla temperatura reale di processo.

L'effetto della pellettizzazione è stato studiato utilizzando legno di faggio e le caratteristiche chimico fisiche dei due campioni sono riportate nelle tab.3.7-8.

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm ³]	densità particella [g/cm ³]	altezza letto [cm]
Faggio (cubetti)	0.5	0.32	0.69	20.3
Faggio (pellets)	0.6	0.65	1.04	9.8

Tab.3.7 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Faggio (cubetti)	3.0	22.0	74.5	0.5
Faggio (pellets)	2.0	23.0	75.0	0.4

Tab.3.8 Composizione chimica del faggio (cubetti e pellets). Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

Nelle figure 3.2.a-b sono riportati i profili termici e le temperature medie durante il processo, mentre gli effetti della pellettizzazione sulla resa dei prodotti e delle principali specie gassose sono mostrati nelle tab.3.9-10.

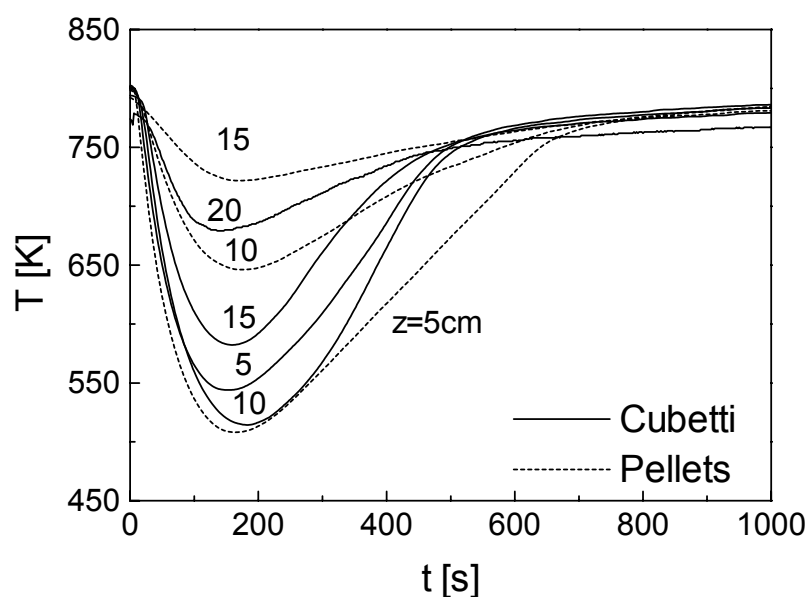


Fig. 3.2.a Profili di temperatura durante l'esperimento di pirolisi di cubetti e pellets di faggio ($T=800$ K, $Q_{N_2}=8$ l/min, massa alimentata $M_I=180$ g). I numeri in corrispondenza delle curve indicano la distanza in cm della termocoppia dal fondo del reattore.

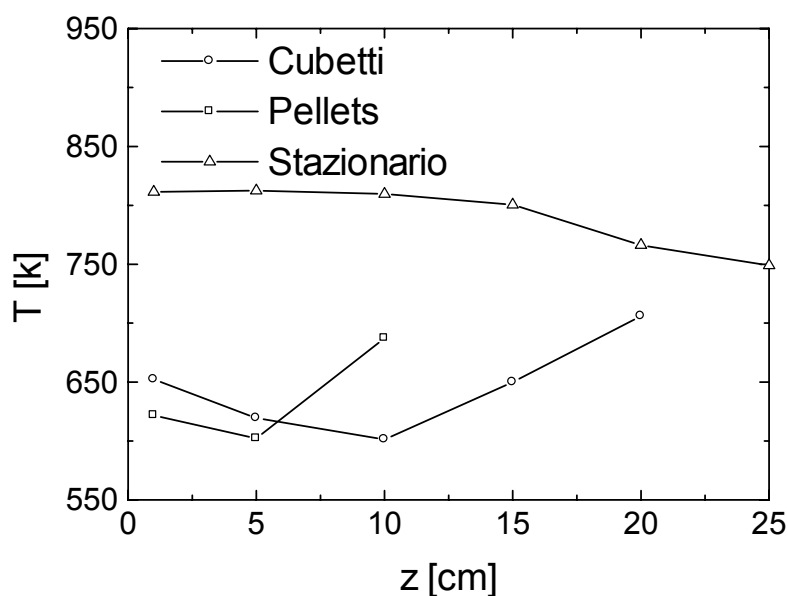


Fig.3.2.b Temperatura media lungo l'asse del reattore in funzione della distanza dal fondo per cubetti e pellets di faggio. Il caso stazionario si riferisce a temperature reali.

biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Faggio (cubetti)	24.0	12.8	55.7	444
Faggio (pellets)	24.3	12.3	54.4	762

Tab.3.9 Tempo di conversione e rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

biomassa [%wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Faggio (cubetti)	8.08	3.88	0.67	0.05	0.09	tracce
Faggio (pellets)	7.69	3.81	0.71	0.05	0.06	tracce

Tab.3.10 Rese delle specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

La minore velocità di riscaldamento indotta dalla maggiore densità del letto determina tempi di conversione più lunghi, nonostante il letto sia compreso all'interno della zona inferiore del reattore a temperatura più elevata. Il letto di faggio in cubetti, invece è inizialmente esposto parzialmente a temperature più basse, ma, come si deduce dall'elevata temperatura registrata dalla termocoppia posta 20 cm dal fondo del reattore (fig. 3.2.a), il restringimento del letto è molto veloce e tale da esporre immediatamente tale termocoppia alla fase gassosa. Di

conseguenza la maggiore altezza del letto di faggio in cubetti non ha influenza rilevante sul suo tempo di conversione. Gli effetti dovuti alla maggiore velocità di riscaldamento del faggio in cubetti e all'estensione parziale del letto al di sopra della zona isoterma del reattore sembrano compensarsi relativamente alle rese dei prodotti di pirolisi e delle specie gassose comparabili per i due legni esaminati. Al contrario sembrano influire notevolmente sulla composizione dei liquidi (tab.3.11-12). La frazione analizzata corrisponde al 77-72% del liquido prodotto rispettivamente dai cubetti e dai pellets.

Composto [%wt liquido]	Faggio (cubetti)	Faggio (pellets)
Glicolaldeide	6.78	8.41
Acido acetico	12.27	17.48
Acetolo	2.15	2.57
Levoglucoosano	1.35	2.17
Fenolo	0.06	0.11
Acido propionico	0.41	0.44
Guaiacolo	0.33	0.54
4Metilsiringolo	0.55	0.54
Idrochinone	0.10	0.12
o-Cresolo	0.03	0.09
m,p-Cresolo	0.05	0.13
Furantetraidro-2,5dimetossi (trans+	0.08	0.07
Acetosiringone	0.15	0.19
2Acetilfurano	0.08	0.09
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.18	0.23
4Etilguaiacolo	0.13	0.22
4Acetonguaiacolo	0.09	0.16
Siringaldeide	0.13	0.15
2Etilfenolo	0.03	0.01
2Metil-2ciclopentenone	0.06	0.09
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.02	0.05
Isoeugenolo (trans+cis)	0.23	0.34
Vanillina	0.07	0.10
4Metilguaiacolo	0.27	0.62
Eugenolo	0.04	0.06
Siringolo	0.92	0.93
3Metil-2Ciclopentenone	0.11	0.11
2(5H)Furanone	0.42	0.55
5Metil-2Furaldeide	0.08	0.26
2Metossi-4propilfenolo	0.04	0.06
1Idrossi-2butanone	0.44	0.95
3,4Dimetilfenolo	0.01	0.01
Acetossiacetone	0.19	0.24
2Furaldeide	0.94	1.08
Tot	28.78	39.16

Tab.3.11 Composizione dei liquidi di pirolisi di cubetti e pellets di faggio (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [%wt liquido]	Faggio (cubetti)	Faggio (pellets)
Carboidrati maggiori	22.5	30.6
Carboidrati minori	1.4	2.1
Fenoli	0.4	0.6
Guaiacoli	1.2	2.1
Siringoli	1.7	1.8
Furani	1.7	2.2
Acqua	34.6	39.1
Tot	63.5	78.4

Tab.3.12 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi di cubetti e pellets di faggio (T=800 K, $Q_{N_2}=8\text{l/min}$, massa alimentata $M_f=180\text{ g}$). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Infatti, ad eccezione dei siringoli che presentano un contenuto simile in entrambi i casi (faggio in cubetti e in pellets), il contenuto delle altre classi risulta maggiore nel caso dei pellets a causa dei minori tempi di residenza dei vapori nel reattore. In particolare glicolaldeide, levoglucosano e acido acetico mostrano un contenuto notevolmente superiore. Sembra pertanto prevalere l'effetto dovuto al restringimento del letto e quindi all'esposizione a temperature mediamente più alte, sempre comunque inferiori alle temperature di degradazione secondaria. Anche il contenuto di acqua è maggiore in accordo con la maggiore attività delle reazioni di deidratazione il cui prodotto principale è acido acetico.

3.3 Prodotti della pirolisi di differenti tipi di legno

Generalmente le diverse varietà di legno differiscono sia per la composizione chimica che per le proprietà fisiche. In questo studio sono stati confrontati 5 tipi di legno: faggio, pioppo, ulivo, ciliegio e vite le cui caratteristiche chimico fisiche sono indicate nelle tab.3.13-14.

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm³]	densità particella [g/cm³]	altezza letto [cm]
Faggio	0.5	0.32	0.69	19.9
Pioppo	0.5	0.18	0.51	35.4
Ulivo	0.5	0.39	0.87	16.4
Ciliegio	0.5	0.26	0.60	24.2
Vite	0.5	0.25	0.47	26.0

Tab.3.13 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Faggio	3.0	22.0	74.5	0.5
Pioppo	5.9	26.7	66.3	1.0
Ulivo	7.5	20.8	71.1	0.6
Ciliegio	6.3	18.2	75.2	0.3
Vite	7.1	26.7	63.3	3.0

Tab.3.14 Composizione chimica dei legni. Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

Come già detto precedentemente, al diminuire della densità del letto aumenta la velocità di riscaldamento, ma aumenta la porzione di letto che si estende nella zona del reattore a temperatura mediamente più bassa e ciò influisce sensibilmente sulle temperature medie di pirolisi. In fig.3.3 sono rappresentate le temperature medie registrate durante gli esperimenti di pirolisi.

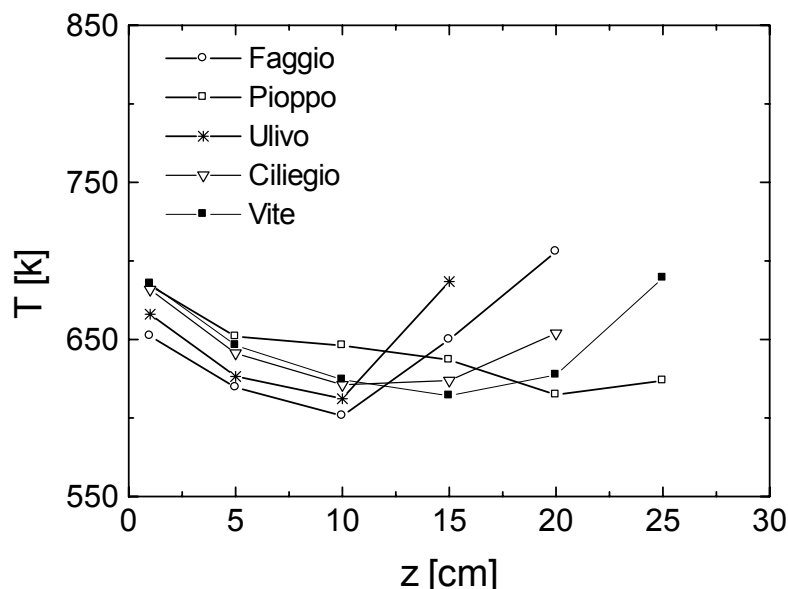


Fig.3.3 Temperatura media lungo l'asse del reattore in funzione della distanza dal fondo.

Nella zona inferiore del reattore (fino a 15 cm dalla base) le temperature medie sono abbastanza simili, ma leggermente più alte laddove i letti sono caratterizzati da una minore densità. Inoltre esse diminuiscono lungo l'altezza del reattore fino ad una distanza dal fondo di 15 cm. Per distanze maggiori le temperature medie sono più alte in quanto dopo l'inizio del processo le termocoppie ad esse associate, a causa del restringimento del letto, misurano la temperatura della fase gassosa. Ciò non accade nel caso del pioppo in cui le termocoppie risultano immerse nel letto per tutta la durata della prova e infatti la temperatura media da esse misurata diminuisce all'aumentare della distanza dal fondo fino a raggiungere temperature più basse rispetto agli altri casi studiati. In conclusione si può dire che per tutte le

varietà di legno prese in esame, eccetto il pioppo, il letto di biomassa si può ritenere contenuto nella zona isoterma del reattore per la maggior parte della durata della prova, mentre per il pioppo, per tutta la durata della prova, una buona parte del letto risulta esposta a temperature più basse. Le differenti condizioni termiche e velocità di riscaldamento a cui le biomasse sono sottoposte a causa della diversa densità del letto, ma anche la loro composizione chimica influenzano i tempi di conversione, le rese dei prodotti di pirolisi e la composizione della fase gassosa e liquida come si può osservare nelle tabb.3.15-18.

Biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Faggio	24.0	12.8	55.7	444
Pioppo	21.1	11.9	57.6	306
Ulivo	24.1	14.2	54.4	366
Ciliegio	24.0	13.3	53.4	324
Vite	29.0	14.9	46.3	288

Tab.3.15 Tempi di conversione e rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Biomassa [% wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Faggio	8.08	3.88	0.67	0.05	0.09	tracce
Pioppo	7.29	3.95	0.62	0.01	0.04	tracce
Ulivo	9.37	4.00	0.69	0.01	0.10	tracce
Ciliegio	8.69	3.86	0.65	0.00	0.09	tracce
Vite	10.70	3.42	0.59	0.04	0.14	tracce

Tab.3.16 Rese delle specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Il pioppo, che ha una densità del letto notevolmente minore degli altri legni, presenta un tempo di conversione simile a quello della vite e minore degli altri legni. Rispetto agli altri legni, il pioppo è caratterizzato da temperature medie leggermente superiori, ma l'esposizione di una buona parte del letto a temperature mediamente inferiori attenua l'influenza delle maggiori velocità di riscaldamento sul tempo di conversione. E' doveroso infine sottolineare che i campioni di pioppo, così come quelli di ulivo, ciliegio e vite sono stati ottenuti da residui di potatura dei corrispondenti alberi, mentre quelli di faggio e abete dal tronco. Probabilmente le proprietà fisiche del legno variano a seconda della parte dell'albero presa in esame. Sembrerebbe, osservando i tempi di conversione, in particolare quelli di ulivo e faggio

che hanno la stessa densità, che tali proprietà determinino una riduzione dei tempi di conversione nel caso dei residui di potatura.

Osservando le rese dei prodotti di pirolisi si nota che il pioppo, nonostante l'elevato contenuto di lignina dà una resa di char bassa rispetto agli altri legni. Questo comportamento può essere dovuto alle maggiori velocità di riscaldamento e alle minori temperature della parte alta del letto che deprimono le reazioni di formazione di char primario e secondario. Parallelamente si osserva una maggiore resa di liquido e una minore resa di gas e di acqua come conseguenza della minore attività delle reazioni secondarie. L'influenza delle proprietà del letto e quindi delle temperature medie di pirolisi sui prodotti di pirolisi, sembra prevalere sull'effetto della composizione chimica. Fra gli hardwoods, la vite dà la maggiore resa di char in accordo col suo più elevato contenuto di lignina. Inoltre bisogna tenere presente che la vite è caratterizzata anche da un elevato contenuto di ceneri che favoriscono le reazioni di charring, accompagnate da produzione di acqua, rispetto a quelle di devolatilizzazione determinando rese più elevate di char e gas a danno del liquido. In accordo con quanto detto si osserva che la vite presenta la maggiore resa di acqua. Anche l'elevato contenuto di estrattivi contribuisce a ridurre la resa di liquido (Di Blasi et al., 1999). Faggio e ulivo danno rese di char minori della vite e confrontabili fra loro. Ciò è in accordo con la similitudine fra le caratteristiche fisiche del letto e fra le composizioni chimiche. In particolare il faggio ha un contenuto maggiore di lignina, ma minore di ceneri. Anche in questo caso il maggior contenuto di estrattivi dell'ulivo incide negativamente sulla resa di liquido a vantaggio della resa di gas. Il ciliegio presenta una resa di char minore di quella osservata per la vite, nonostante abbiano densità del letto simili, a causa del suo minore contenuto di lignina. In accordo con le differenze osservate nella composizione chimica, anche la resa di gas e acqua è minore a fronte di una maggiore resa di liquido. Le differenze fra le rese dei prodotti di ciliegio e faggio sembrerebbero essere in disaccordo con le loro composizioni chimiche. In realtà va ricordato che i due campioni provengono da differenti parti dell'albero e ciò potrebbe essere causa di una differente natura delle loro componenti.

Anche in questo caso i prodotti principali della fase gassosa sono CO_2 , CO e CH_4 . Differenze quantitative si riscontrano tra le rese di CO_2 e CH_4 , mentre la resa di CO appare confrontabile per tutti i legni esaminati. In particolare la vite presenta la più elevata resa di CO_2 seguita da ulivo, ciliegio, faggio e pioppo. La maggiore resa di CO_2 della vite rispetto al faggio può essere legata alla diversa natura di questo legno. Il campione indicato come vite, infatti, è stato ricavato da tralci e contrariamente agli altri campioni non è stato separato dalla corteccia e, come vedremo successivamente, la degradazione della corteccia produce una resa di CO_2

maggiore di quella tipicamente associata agli hardwoods. L'elevata resa di CO₂ dell'ulivo e ciliegio rispetto a faggio e pioppo è legata probabilmente sia al maggiore contenuto di estrattivi e olocellulosa sia alla diversa natura di tali componenti che costituiscono i principali responsabili della produzione di CO₂ a bassa temperatura. Il pioppo, rispetto agli altri hardwoods studiati, presenta la minore resa di CO₂ in accordo col basso contenuto della frazione olocellulosica, mentre potrebbero compensarsi gli effetti termici dovuti alla minore densità del letto. Le rese di CH₄ sono confrontabili. La vite, caratterizzata da un maggiore contenuto di lignina dà rese più elevate di C₂.

Nelle tab. 3.17-18 si riporta il confronto fra i liquidi derivati dai legni studiati. La frazione analizzata costituisce il 71-83% del liquido prodotto.

Composto [%wt liquido]	Faggio	Pioppo	Ulivo	Ciliegio	Vite
Glicolaldeide	6.78	7.66	4.75	5.18	3.50
Acido acetico	12.27	8.90	10.31	12.89	12.68
Acetolo	2.15	2.65	1.84	2.19	1.74
Levoglucoano	1.35	3.38	1.92	1.37	0.71
Fenolo	0.06	0.70	0.06	0.07	0.11
Acido propionico	0.41	0.31	0.52	0.45	0.51
Guaiacolo	0.33	0.33	0.25	0.21	0.22
4Metilsiringolo	0.55	0.61	0.54	0.50	0.17
Idrochinone	0.10	0.10	0.15	0.12	0.13
o-Cresolo	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
m,p-Cresolo	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
Furantetraidro-2,5dimetossi (trans+cis)	0.08	0.06	0.09	0.08	0.05
Acetosiringone	0.15	0.18	0.22	0.21	0.05
2Acetilfurano	0.08	0.05	0.07	0.06	0.05
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.18	0.18	0.22	0.23	0.19
4Etilguaiacolo	0.13	0.15	0.09	0.09	0.07
4Acetonguaiacolo	0.09	0.16	0.10	0.09	0.08
Siringaldeide	0.13	0.12	0.10	0.11	0.03
2Etilfenolo	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
2Metil-2Ciclopentenone	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
Isoeugenolo (trans+cis)	0.23	0.39	0.16	0.16	0.08
Vanillina	0.07	0.09	0.03	0.03	0.03
4Metilguaiacolo	0.27	0.42	0.15	0.15	0.09
Eugenolo	0.04	0.07	0.02	0.03	0.01
Siringolo	0.92	0.75	1.14	0.89	0.48
3Metil-2Ciclopentenone	0.11	0.06	0.07	0.07	0.07
2(5H)Furanone	0.42	0.50	0.32	0.35	0.24
5Metil-2Furaldeide	0.08	0.10	0.12	0.06	0.04
2Metossi-4propilfenolo	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
1Idrossi-2butanone	0.44	0.40	0.38	0.47	0.42
3,4Dimetilfenolo	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Acetossiacetone	0.19	0.14	0.18	0.17	0.16
2Furaldeide	0.94	0.63	0.60	0.59	0.27
Tot	28.78	29.34	24.66	27.05	22.36

Tab.3.17 Composizione dei liquidi di pirolisi di cinque differenti tipi di legno (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g). Le composizioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [%wt liquido]	Faggio	Pioppo	Ulivo	Ciliegio	Vite
Carboidrati maggiori	22.5	22.6	18.8	21.6	18.6
Carboidrati minori	1.4	1.1	1.4	1.4	1.4
Fenoli	0.4	1.0	0.4	0.4	0.4
Guaiacoli	1.2	1.6	0.8	0.8	0.6
Siringoli	1.7	1.7	2.0	1.7	0.7
Furani	1.7	1.4	1.2	1.1	0.6
Acqua	34.6	28.3	38.6	33.4	50.5
Tot	63.5	57.7	63.3	60.4	72.8

Tab.3.18 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi di cinque differenti tipi di legno (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le composizioni sono espresse come percentuale del liquido raccolto.

In tutti i casi esaminati, i prodotti principali della degradazione dell'olocellulosa sono glicolaldeide, levoglucosano, acido acetico e acetolo. Il prodotto principale delle reazioni di deidratazione è l'acido acetico. Contrariamente a quanto precedentemente osservato nel liquido derivato da softwood, i liquidi derivati dai legni esaminati (hardwoods) presentano un maggiore contenuto di acidi carbossilici a causa della diversa natura dell'emicellulosa, principale responsabile della produzione di tali composti. Il liquido derivato dalla vite presenta un contenuto minore di tutte le classi di composti, inoltre è caratterizzato da un elevato contenuto di acqua in accordo con l'elevata resa di char. Le cause di questo comportamento vanno ricercate probabilmente nella natura del campione costituito da tralci completi di corteccia. I liquidi derivati da pioppo, faggio, ulivo e ciliegio presentano concentrazioni decrescenti dei prodotti di derivazione ligninica (fenoli, guaiacoli e siringoli) in accordo con il loro contenuto di lignina. Il contenuto dei carboidrati minori è confrontabile, mentre rilevanti differenze si osservano fra i carboidrati maggiori. Le maggiori concentrazioni di glicolaldeide, acetolo e levoglucosano osservate nel liquido di pirolisi del pioppo sono da attribuire probabilmente alle maggiori velocità di riscaldamento e temperature medie alle quali esso è sottoposto durante la pirolisi. In ogni caso va ricordato che le differenze osservate fra i liquidi derivati da legni sono ascrivibili anche alla diversa natura dei campioni utilizzati.

3.4 Effetti di alcuni pretrattamenti sui prodotti della pirolisi del legno

I principali pretrattamenti generalmente praticati sulla biomassa da sottoporre a processi di pirolisi sono 3:

- frazionamento;
- estrazione con acqua;
- essiccamento.

In questo studio sono stati trattati solamente i primi due pretrattamenti, in quanto l'effetto del contenuto di umidità sui prodotti di pirolisi della biomassa è già stato ampiamente trattato in letteratura.

3.4.a Frazionamento

L'effetto del frazionamento è stato studiato effettuando la pirolisi di corteccia di cerro. Osservando le proprietà chimico fisiche di tale biomassa (tab 3.19-20) si nota che essa

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm³]	densità particella [g/cm³]	altezza letto [cm]
Corteccia cerro	0.5	0.340	0.780	18.7
Faggio (cubetti)	0.5	0.32	0.69	19.9

Tab.3.19 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Corteccia cerro	8.2	51.5	31.1	9.30
Faggio (cubetti)	3.0	22.0	74.5	0.5

Tab.3.20 Composizione chimica della corteccia e dei pellets di faggio. Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

presenta densità simile a quella del faggio, ma un contenuto di lignina molto più elevato rispetto ad un tradizionale hardwood. Anche le ceneri e gli estrattivi sono presenti in quantità rilevanti, maggiori rispetto a quelle osservate generalmente in un hardwood. Data la densità della corteccia, il letto di biomassa giace interamente nella zona isoterma del reattore e i profili di temperatura durante la prova sono qualitativamente simili a quelli osservati nel caso di hardwood di densità comparabile (es. faggio). D'altra parte l'elevato contenuto di lignina, la cui degradazione è esotermica, dovrebbe determinare temperature di pirolisi mediamente più alte. Ciò nonostante, il tempo di conversione della corteccia è notevolmente superiore a quello osservato negli altri hardwoods. In questo caso la diversa natura delle componenti della corteccia può essere la causa di una cinetica di degradazione più lenta. Nelle tab. 3.21-22 si riportano le rese dei prodotti e la composizione della fase gassosa.

Biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Corteccia di cerro	34.37	14.9	44.02	586
Faggio	24.0	12.8	55.7	444

Tab.3.21 Rese dei prodotti di pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Biomassa [% wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Corteccia di cerro	10.16	4.19	0.40	0.02	0.12	tracce
Faggio	8.08	3.88	0.67	0.05	0.09	tracce

Tab.3.22 Rese delle principali specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

La lignina è responsabile dell'elevata resa di char, nettamente superiore a quella osservata normalmente per il legno. Inoltre va ricordato che le ceneri favoriscono le reazioni di charring rispetto a quelle di devolatilizzazione determinando un aumento della resa di char e una riduzione della resa di liquido. L'elevato contenuto di estrattivi contribuisce a dare rese di gas piuttosto elevate a danno della resa di liquido. Infatti la resa di gas è simile a quella osservata per gli hardwoods con il più alto contenuto di estrattivi (vite e ulivo), mentre quella di liquido è molto più bassa rispetto ai tradizionali hardwoods. La corteccia presenta una distribuzione dei prodotti simile alla vite e infatti fra i legni studiati il campione di vite era l'unico ad essere stato alimentato completo di corteccia. La natura delle componenti della corteccia è tale da determinare come principali prodotti gassosi di degradazione CO₂ e CO probabilmente anche a causa delle temperature medie maggiori determinate dalla presenza di una rilevante componente ligninica. A conferma di quanto detto nel paragrafo precedente relativamente all'influenza della corteccia nel campione di vite sui prodotti di pirolisi, si nota che la resa di CO₂ osservata nel caso di pirolisi di corteccia e di vite è simile. La resa di CH₄ risulta, al contrario, inferiore a quella mediamente osservata per il legno.

Nelle tab. 3.23-24 è riportata la composizione del liquido di pirolisi della corteccia di cerro confrontato con quello di faggio. Come si può osservare, essa produce un liquido con elevato contenuto di acqua in accordo con l'elevata attività delle reazioni di charring.

Composto [% wt liquido]	Corteccia cerro	Faggio
Glicolaldeide	2.70	6.78
Acido acetico	10.42	12.27
Acetolo	1.32	2.15
Levoglucoano	1.33	1.35
Fenolo	0.05	0.06
Acido propionico	0.40	0.41
Guaiacolo	0.21	0.33
4Metilsiringolo	0.17	0.55
Idrochinone	0.06	0.10
o-Cresolo	0.02	0.03
m,p-Cresolo	0.03	0.05
Furantetraidro-2,5dimetossi (trans+cis)	0.04	0.08
Acetosiringone	0.05	0.15
2Acetilfurano	0.03	0.08
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.08	0.18
4Etilguaiacolo	0.07	0.13
4Acetonguaiacolo	0.10	0.09
Siringaldeide	0.03	0.13
2Etilfenolo	0.01	0.03
2Metil-2ciclopentenone	0.03	0.06
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.01	0.02
Isoeugenolo (trans+cis)	0.03	0.23
Vanillina	0.05	0.07
4Metilguaiacolo	0.16	0.27
Eugenolo	0.01	0.04
Siringolo	0.31	0.92
3Metil-2Ciclopentenone	0.05	0.11
2(5H)Furanone	0.17	0.42
5Metil-2Furaldeide	0.05	0.08
2Metossi-4propilfenolo	0.02	0.04
1Idrossi-2butanone	0.37	0.44
3,4Dimetilfenolo	0.00	0.01
Acetossiacetone	0.15	0.19
2Furaldeide	0.43	0.94
Tot	18.94	28.78

Tab.3.23 Composizione dei liquidi di pirolisi di corteccia di cerro e faggio (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [% wt liquido]	Corteccia cerro	Faggio
Carboidrati maggiori	15.8	22.5
Carboidrati minori	1.1	1.4
Fenoli	0.2	0.4
Guaiacoli	0.6	1.2
Siringoli	0.6	1.7
Furani	0.8	1.7
Acqua	57.9	34.6
Tot	76.9	63.5

Tab.3.24 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono riportate come percentuale in peso del liquido raccolto.

Nel confronto fra corteccia di cerro e faggio va osservato che il liquido raccolto nel caso della corteccia rappresenta solo il 56% del liquido prodotto in quanto una buona parte del liquido si deposita negli air pins, mentre nel caso del faggio tale frazione è molto più alta (76%).

Probabilmente nel liquido da corteccia il contenuto di composti pesanti, che condensano a temperatura maggiore di quella presente nelle ampole, è maggiore. Nel liquido raccolto nelle ampole la frazione organica risulta nettamente inferiore rispetto a quella osservata per un tradizionale hardwood a causa della diversa composizione chimica. Il basso contenuto di carboidrati maggiori e minori è associato al basso contenuto di frazione olocellulosica. Contrariamente a quanto si osserva per il legno la presenza di ceneri non sembra inibire il meccanismo di formazione del levoglucosano in quanto la riduzione percentuale della resa di glicolaldeide nel liquido derivato da corteccia rispetto a quello derivato dal legno (26-84%) risulta essere molto maggiore quella osservata per il levoglucosano (19-69%). Stranamente, anche la frazione di composti derivati dalla lignina è minore di quella osservata nel liquido di faggio, ma probabilmente ciò è dovuto al fatto che i prodotti più pesanti derivati dalla degradazione della lignina si raccolgono negli air-pins. Anche per la composizione del liquido si osserva una similitudine fra corteccia di cerro e vite per i motivi già ampiamente discussi in precedenza.

3.4.b Estrazione con acqua

L'estrazione con acqua costituisce un trattamento molto blando di estrazione di sali inorganici; più forti risultano i trattamenti con soluzioni di acido solforico o acido cloridrico (Piskorz et al., 1988). Nel nostro studio sono state sottoposte ad estrazione due biomasse, abete e gusci di nocciole, le cui caratteristiche sono riportate nelle tab.3.25-26. Le proprietà fisiche dei campioni estratti coincidono con quelle dei campioni non estratti.

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm³]	densità particella [g/cm³]	altezza letto [cm]
Abete	0.5	0.176	0.392	36.2
Gusci di nocciole	0.1-0.2	0.446	0.893	14.3

Tab.3.25 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Abete	2.6	30.9	66.0	0.50
Abete estratto	2.6	30.9	66.0	0.43
Gusci di nocciole	9.2	33	56.4	1.4
Gusci di nocciole estratti	1.95	33	63.4	1.65

Tab.3.26 Composizione chimica di abete e gusci di nocciole. Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

Le variazioni nel contenuto di ceneri risultanti da tale pretrattamento sono minime, inoltre le caratteristiche fisiche del letto restano inalterate pertanto i profili termici, le temperature

medie (qui non riportate, per brevità) e i tempi di conversione non risultano alterati. Anche le rese dei prodotti e la composizione della fase gassosa (tab. 3.27-28) non sembrano esserne influenzate o comunque l'effetto dell'estrazione è tale da provocare variazioni dell'ordine dell'errore dei metodi di quantificazione utilizzati.

Biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Abete	22.8	11.5	59.4	582
Abete estratto	22.1	10.9	62.1	555
Gusci di nocciole	30.7	14.3	50.0	354
Gusci di nocciole estratti	29.1	13.9	48.4	334

Tab.3.27 Rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Biomassa [% wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Abete	6.31	4.17	0.83	0.07	0.10	tracce
Abete estratto	6.10	3.89	0.77	0.06	0.09	tracce
Gusci di nocciole	9.55	3.68	0.87	0.07	0.13	tracce
Gusci di nocciole estratti	9.01	3.98	0.81	0.07	0.11	tracce

Tab.3.28 Rese delle principali specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Anche i liquidi (tab.3.29-30) ottenuti da abete e gusci di nocciole estratti presentano una composizione molto simile a quelli ottenuti dalle stesse biomasse non trattate. Tale risultato è da ricondurre al blando trattamento effettuato.

Composto [% wt liquido]	Abete	Abete estratto	Gusci di nocciole	Gusci di nocciole estratti
Glicolaldeide	11.31	7.76	2.96	1.48
Acido acetico	4.55	4.47	14.20	7.10
Acetolo	3.44	1.96	1.52	0.76
Levoglucoosano	3.70	4.03	0.75	0.38
Fenolo	0.07	0.05	0.08	0.04
Acido propionico	0.27	0.26	0.57	0.29
Guaiacolo	0.61	0.57	0.69	0.34
4Metilsiringolo	0.04	0.00	0.08	0.04
Idrochinone	0.07	0.06	0.10	0.05
o-Cresolo	0.04	0.04	0.04	0.02
m,p-Cresolo	0.07	0.08	0.06	0.03
Furantetraidro-2,5dimetossi (cis+tr	0.04	0.02	0.06	0.03
Acetosiringone	0.00	0.01	0.01	0.01
2Acetilfurano	0.06	0.04	0.04	0.02
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.14	0.11	0.13	0.07
4Etilguaiacolo	0.27	0.18	0.22	0.11
4Acetonguaiacolo	0.20	0.25	0.18	0.09
Siringaldeide	0.00	0.00	0.01	0.00
2Etilfenolo	0.04	0.00	0.03	0.02
2Metil-2ciclopentenone	0.05	0.04	0.05	0.02
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.03	0.03	0.03	0.01
Isoeugenolo (trans+cis)	0.50	0.60	0.24	0.12
Vanillina	0.18	0.21	0.15	0.07
4Metilguaiacolo	1.10	0.84	0.53	0.27
Eugenolo	0.12	0.12	0.05	0.02
Siringolo	0.00	0.00	0.18	0.09
3Metil-2Ciclopentenone	0.05	0.04	0.06	0.03
2(5H)Furanone	0.48	0.37	0.20	0.10
5Metil-2Furaldeide	0.08	0.17	0.04	0.02
2Metossi-4propilfenolo	0.08	0.07	0.04	0.02
1Idrossi-2butanone	0.55	0.38	0.37	0.18
3,4Dimetilfenolo	0.01	0.00	0.01	0.01
Acetossiacetone	0.15	0.11	0.17	0.08
2Furaldeide	0.50	0.48	0.48	14.69
Tot	28.81	23.37	24.32	26.61

Tab.3.29 Composizione dei liquidi di pirolisi (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [% wt liquido]	Abete	Abete estratto	Gusci di nocciole	Gusci di nocciole estratti
Carboidrati maggiori	23.0	17.5	19.4	21.4
Carboidrati minori	1.2	0.9	1.3	1.4
Fenoli	0.4	0.3	0.4	0.4
Guaiacoli	3.0	2.7	2.0	2.5
Siringoli	0.0	0.0	0.3	0.3
Furani	1.2	1.3	0.9	1.2
Acqua	30.1	29.7	42.2	45.3
Tot	58.9	52.4	66.6	72.5

Tab.3.30 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

In entrambi i casi, la frazione di liquido raccolta dalla pirolisi del campione pretrattato e non rappresenta una percentuale confrontabile del liquido prodotto. Differenze si osservano nella resa dei composti principali. In particolare il ridotto contenuto di ceneri dell'abete estratto è responsabile del minore contenuto di glicolaldeide, mentre la concentrazione di levoglucosano resta inalterata. I gusci di nocciole estratti non presentano lo stesso comportamento, infatti mostrano una riduzione percentualmente simile (ca. 50%) del contenuto di glicolaldeide e levoglucosano. Probabilmente questo risultato è indice di un diverso meccanismo di degradazione dell'olocellulosa di biomasse derivate da residui agricoli. Infine l'estrazione con acqua sembra favorire la produzione di furani, prodotti di degradazione dell'emicellulosa, sia nel caso dell'abete che dei gusci di nocciole.

3.5 Prodotti della pirolisi delle componenti del legno

Come è noto, le principali componenti del legno sono cellulosa, emicellulosa e lignina. La cellulosa e l'emicellulosa sono polimeri lineari, ma la prima ha un grado di polimerizzazione superiore, tuttavia esse sono chimicamente simili. La lignina, invece, è un polimero tridimensionale costituito principalmente da fenoli. In quest'attività di tesi è stata studiata la pirolisi della cellulosa e della lignina. L'emicellulosa è stata tralasciata sia a causa della similitudine con la cellulosa, sia a causa dell'impossibilità di ottenere da essa un campione qualitativamente omogeneo agli altri due. Infatti, sia cellulosa che lignina, commercializzati sottoforma di polvere fine, sono stati miscelati con acqua, sagomati in parallelepipedi e fatti essiccare in forno a 70 °C. I parallelepipedi risultanti sono stati successivamente ridotti in cubetti di dimensione caratteristica pari a 0.5 cm in modo tale da ottenere campioni qualitativamente simili a quelli di legno. Lo stesso trattamento non poteva essere adoperato per l'emicellulosa in quanto essa viene commercializzata sottoforma di cristalli. In tab. 3.31 sono riportate alcune proprietà fisiche dei due campioni.

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm³]	densità particella [g/cm³]	altezza letto [cm]
Cellulosa (Avicel PH 105)	0.5	0.300	0.39	21.2
Lignin alkali (Sigma Aldrich)	0.5		1.35	

Tab.3.31 Densità e dimensioni caratteristiche dei pellets e del letto.

I profili termici e di conseguenza le temperature medie del processo (fig. 3.4) sono molto differenti.

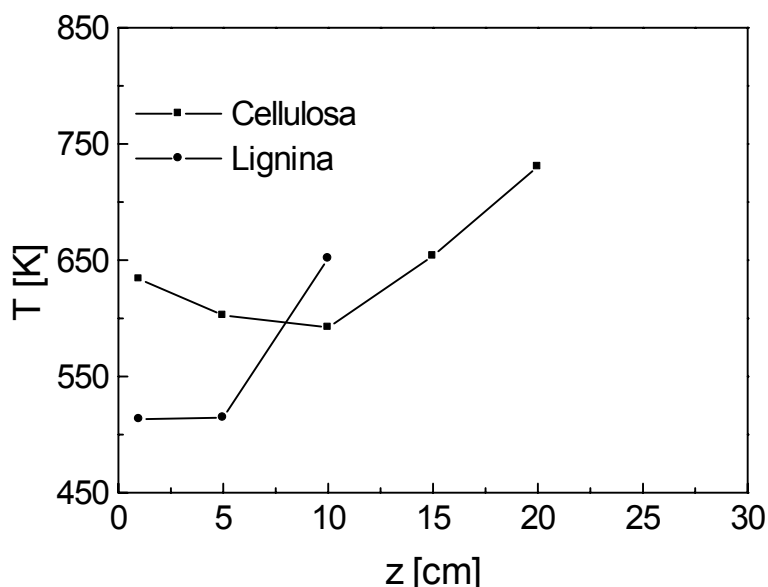


Fig.3.4 Temperatura media lungo l'asse del reattore in funzione della distanza dal fondo.

nei due casi esaminati. Nel sistema di pirolisi utilizzato per i test le proprietà fisiche del campione sembrano avere un ruolo predominante rispetto alla sua natura chimica. Infatti, pur essendo la degradazione della cellulosa endotermica e della lignina esotermica, le temperature medie più basse si registrano nel caso della lignina. Questo comportamento è dovuto all'elevata densità del letto di lignina che riduce notevolmente la velocità di riscaldamento. Le basse temperature medie raggiunte nella pirolisi della lignina e la sua natura chimica sono responsabili del più elevato tempo di conversione (tab. 3.32). Infatti, dalla letteratura precedente è noto che la pirolisi della cellulosa e della lignina avviene in un intervallo di temperatura molto più ampio rispetto a quello tipico della cellulosa e raggiunge il massimo della velocità di degradazione a temperature più alte. Di conseguenza nelle condizioni termiche esaminate la lignina è caratterizzata da una velocità di degradazione più bassa. Nelle tab. 3.32-33 sono riportate le rese dei prodotti di pirolisi e la composizione della fase gassosa.

Biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Cellulosa (Avicel PH 105)	17.03	8.22	65.49	1105
Lignin alkali (Sigma Aldrich)	46.87	6.86	38.1	2376

Tab.3.32 Rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca ($T=800$ K, $Q_{N_2}=8$ l/min, massa alimentata $M_I=180$ g).

Biomassa [% wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Cellulosa (Avicel PH 105)	5.60	3.94	0.46	0.07	0.08	tracce
Lignin alkali (Sigma Aldrich)	0.56	5.60	1.14	0.00	0.23	tracce

Tab.3.33 Rese delle principali specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

La pirolisi della cellulosa produce essenzialmente una fase liquida con elevato contenuto di acqua date le condizioni di temperatura non sufficientemente rigide. Nelle condizioni di temperatura tipiche del nostro sistema la resa di char non è trascurabile, ma comunque inferiore a quella osservata nel caso dei legni. L'assenza di ceneri nel campione di cellulosa considerato incide sulla riduzione della resa di char a vantaggio della fase liquida. La lignina, invece, dà come principale prodotto di pirolisi il char, mentre liquido e gas hanno una resa nettamente inferiore e ciò è giustificato sia dalla naturale tendenza della lignina a degradare producendo char, sia dalle basse velocità di riscaldamento e temperature medie di pirolisi osservate. In realtà va sottolineato che la resa di gas è stata stimata per difetto a causa dello scarso numero di prelievi nella zona di maggiore rilascio delle specie gassose. Il char raccolto dalla pirolisi della lignina, contrariamente a tutti gli altri casi esaminati, non conserva la struttura macroscopica del campione iniziale: durante la fase di riscaldamento il campione alimentato passa attraverso una fase fusa trasformandosi in un unico blocco solido.

La resa delle specie gassose si presenta molto differente nei due casi esaminati, infatti, mentre la fase gassosa ottenuta dalla cellulosa è costituita principalmente da CO₂ e CO, la lignina fornisce una fase gassosa costituita prevalentemente da CO e CH₄, mentre la resa di CO₂ è molto bassa. Questo risultato è in accordo col fatto che nelle condizioni termiche esaminate la cellulosa è la maggiore responsabile della produzione di CO₂. Il metano, invece, come pure gli idrocarburi C₂ rappresentano un tipico prodotto della degradazione della lignina e i risultati ottenuti sulla loro resa confermano questa affermazione. In ogni caso va ricordato che le basse temperature di pirolisi raggiunte nel caso della lignina non favoriscono la formazione di C₂. Nelle tab. 3.34-5 è riportata la composizione della fase liquida ottenuta da cellulosa e lignina che rappresenta, rispettivamente, il 70 e l'88% del liquido prodotto.

Composto [% wt liquido]	Cellulosa	Lignina
Glicolaldeide	5.28	0.07
Acido acetico	1.04	0
Acetolo	1.05	0
Levoglucoano	8.80	3.37
Fenolo	0.03	0.72
Acido propionico	0.53	0.01
Guaiacolo	0.03	4.02
4Metilsiringolo	0.04	0.10
Idrochinone	0.05	0.00
o-Cresol	0.02	0.31
m,p-Cresol	0.02	0.38
Furantetraidro-2,5dimetossi (trans+cis)	0	0
Acetosiringone	0.01	0
2Acetilfurano	0.10	0
3Etil-2idrossi-2Ciclopentenone	0.07	0
4Etilguaiacolo	0.02	0.13
4Acetonguaiacolo	0.02	0.11
Siringaldeide	0	0
2Etilfenolo	0.01	0.09
2Metil-2Ciclopentenone	0.02	0.03
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.01	0.21
Isoeugenolo (trans+cis)	0	0.08
Vanillina	0.01	0
4Metilguaiacolo	0	0.23
Eugenolo	0	0
Siringolo	0	0.01
3Metil-2Ciclopentenone	0.04	0.12
2(5H)Furanone	0.27	0
5Metil-2Furaldeide	0.23	0
2Metossi-4Propilfenolo	0.01	0.03
1Idrossi-2butanone	0	0
3,4-Dimetilfenolo	0	0.06
Acetossiacetone	0.05	0
2Furaldeide	1.05	0
Tot	18.80	10.08

Tab.3.34 Composizione dei liquidi di pirolisi (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Classi di composti [% wt liquido]	Cellulosa	Lignina
Carboidrati maggiori	11.3	3.0
Carboidrati minori	0.5	0.1
Fenoli	0.1	1.6
Guaiacoli	0.1	4.0
Siringoli	0	0.1
Furani	1.1	0
Acqua	37.6	-
Tot	33.2	3.4

Tab.3.35 Classi di composti identificati nei liquidi di pirolisi (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Glicolaldeide e levoglucoano rappresentano le specie più abbondanti nel liquido di pirolisi della cellulosa. In particolare la resa di glicolaldeide raggiunge valori tipicamente osservati per i liquidi provenienti da hardwoods, mentre la resa di levoglucoano è molto più elevata, contrariamente a quella di acido acetico e acetolo le cui rese sono confrontabili. I risultati

ottenuti per la cellulosa, da punto di vista qualitativo, confermano quelli ottenuti in condizioni di pirolisi veloce in studi precedenti (Piskorz et al., 1988). A tal proposito va ricordato che nel campione di cellulosa utilizzato il contenuto di ceneri era nullo, di conseguenza, in tali condizioni, la formazione di levoglucosano è favorita, mentre risultano sfavorite le reazioni di deidratazione tipicamente associate alla produzione di char. In ogni caso un fattore determinante nei meccanismi di degradazione della cellulosa è la sua natura, intesa come composizione chimica e morfologia. In particolare quest'ultima influenza i meccanismi di formazione del levoglucosano favorito in condizioni morfologiche caratterizzate da un minore grado di polimerizzazione. La resa di furani è leggermente superiore a quella tipicamente osservata nel caso dei liquidi derivati da legno, mentre la resa di fenoli, guaiacoli e siringoli è praticamente trascurabile in accordo con la loro origine ligninica. Dai risultati ottenuti sul liquido di pirolisi della lignina si osserva che i carboidrati (maggiori e minori) e i furani sono praticamente assenti. In realtà un precedente studio condotto su lignina estratta da Douglas fir (Greenwood et al., 2002) annoverava il levoglucosano fra i prodotti della degradazione della lignina, ma ciò era probabilmente dovuto a contaminazioni della frazione olocellulosica comunque presenti nel campione di lignina estratta. Simili considerazioni giustificano la presenza di acido acetico nei prodotti di degradazione della Kraft lignin studiata da Caballero et al. (1996). Nel nostro caso il campione di lignina non è ottenuto per estrazione, ma per sintesi a partire da formaldeide e solfito disodico, per cui la sua struttura e composizione chimica potrebbe essere diversa da quella della lignina presente nelle biomasse, ma sicuramente non contiene contaminazioni della frazione olocellulosica. I guaiacoli sembrano essere il maggiore prodotto liquido della degradazione della lignina, seguiti dai fenoli. Una tale distribuzione di prodotti è coerente con la struttura della lignina assimilabile ad un polimero fenolico tridimensionale. I siringoli, invece, hanno resa trascurabile come accade nei liquidi di degradazione dei softwoods. Ciò fa pensare che la natura della lignina studiata sia simile a quella presente nei softwoods. In ogni caso va ricordato che le basse rese dei composti derivanti dalla lignina sono riconducibili anche alle basse temperature medie registrate durante il processo di pirolisi.

3.6 Prodotti della pirolisi dei residui agricoli

I residui agricoli sono caratterizzati da una composizione chimica e da una reattività intrinseca molto diversa da quella tipica dei legni e di conseguenza diverso è anche il loro comportamento pirolitico (rese dei prodotti, composizione della fase gassosa e della fase liquida). Le caratteristiche chimico fisiche dei residui presi in esame sono riportate nelle tab.

3.36-37. Va ricordato che i campioni prima di essere alimentati al reattore sono stati essiccati in forno a 100 °C per 12 ore. Bucce d'arancia e steli di carciofo sono stati precedentemente posti in forno ventilato per 2 ore a 60 °C per eliminare la maggior parte dell'umidità in essi presente. Entrambi hanno rivelato un contenuto di umidità pari a ca. il 70% del peso iniziale, mentre gusci di nocciole, paglia, sansa e vinaccia possedevano un contenuto di umidità inferiore al 10%.

biomassa	dimensione particella [cm]	densità letto [g/cm³]	densità particella [g/cm³]	altezza letto [cm]
Faggio (pellets)	0.6	0.65	1.04	9.8
Gusci di nocciole	0.1-0.2	0.45	0.89	14.3
Paglia (pellets)	0.5	0.37	0.88	17.0
Sansa	0.1-0.3	0.42	1.22	15.3
Vinaccia (pellets)	0.5	0.45	0.72	14.2
Bucce d'arancia	0.1-0.2	0.28	0.53	22.7
Steli di carciofo	0.5	0.33	1.01	19.3

Tab.3.36 Densità e dimensioni caratteristiche dei campioni e del letto.

biomassa	estrattivi [%wt]	lignina [%wt]	olocellulosa [%wt]	ceneri [%wt]
Faggio (pellets)	2.0	22.8	74.8	0.4
Gusci di nocciole	9.2	33.0	62.0	1.4
Paglia (pellets)	4.9	22.8	66.1	6.2
Sansa	8.7	28.0	60.8	2.5
Vinaccia (pellets)	8.0	30.4	52.0	12.1
Bucce d'arancia	18.7	20.8	58.7	1.8
Steli di carciofo	6.8	34.0	50.4	8.8

Tab.3.37 Composizione chimica dei campioni. Il contenuto di olocellulosa è stato calcolato per differenza.

La componente indicata come lignina costituisce il residuo solido ottenuto sottoponendo i campioni al processo di estrazione dell'olocellulosa noto come 'metodo di Klason perfezionato'. In realtà, in alcuni casi, tale residuo non si identifica con la lignina propriamente detta, comunque in seguito ci riferiremo ad esso indicandolo come lignina. I residui agricoli, rispetto al legno, sono caratterizzati da un contenuto di ceneri ed estrattivi maggiore. Inoltre, escludendo la paglia, anche il loro contenuto di lignina è maggiore di quello tipicamente osservato nei legni appartenenti alla categoria degli hardwoods, mentre si avvicina al contenuto di lignina dei softwoods. Va sottolineato che nel caso di paglia e vinaccia, per ottenere densità del letto comparabili con gli altri residui agricoli e per evitare problemi durante la fase di alimentazione i campioni sono stati preventivamente ridotti in pellets. Tutti i residui agricoli sono caratterizzati da un letto di densità inferiore rispetto ai

pellets di faggio. Ad eccezione delle bucce d'arancia e degli steli di carciofo, in tutti gli altri casi esaminati il letto di biomassa giace nella zona isoterma del reattore. I profili termici registrati durante le prove sono qualitativamente simili a quelli ottenuti nel caso dei legni. In fig. 3.5 sono state confrontate le temperature medie del processo. In accordo con la minore densità del letto, i residui agricoli sono caratterizzati da temperature medie più elevate rispetto ai pellets di faggio. I residui che presentano densità del letto confrontabile, vinaccia, sansa, nocciole e paglia, sono caratterizzati da temperature medie simili, per distanze dal fondo ≤ 5 cm, per distanze maggiori le temperature medie si differenziano, probabilmente a causa delle diverse velocità di regressione del letto di biomassa che causano l'esposizione delle termocoppie a 10 e 15 cm alle temperature più alte della fase gassosa in tempi diversi. Gli steli di carciofo, che presentano una minore densità del letto, sono caratterizzati da velocità di riscaldamento e quindi da temperature medie più elevate. Le bucce d'arancia, invece, nonostante abbiano densità del letto inferiore a quella degli steli di carciofo, presentano temperature medie minori. Questo comportamento può essere dovuto a diversi fattori sia fisici che chimici. Innanzitutto i due residui agricoli sono strutturalmente molto diversi e di conseguenza possono presentare proprietà fisiche di trasporto differenti; in secondo luogo, le bucce d'arancia presentano un contenuto di estrattivi, componenti che degradano a bassa temperatura, molto elevato e un contenuto di lignina, la cui degradazione è esotermica, più bassa delle altre biomasse considerate.

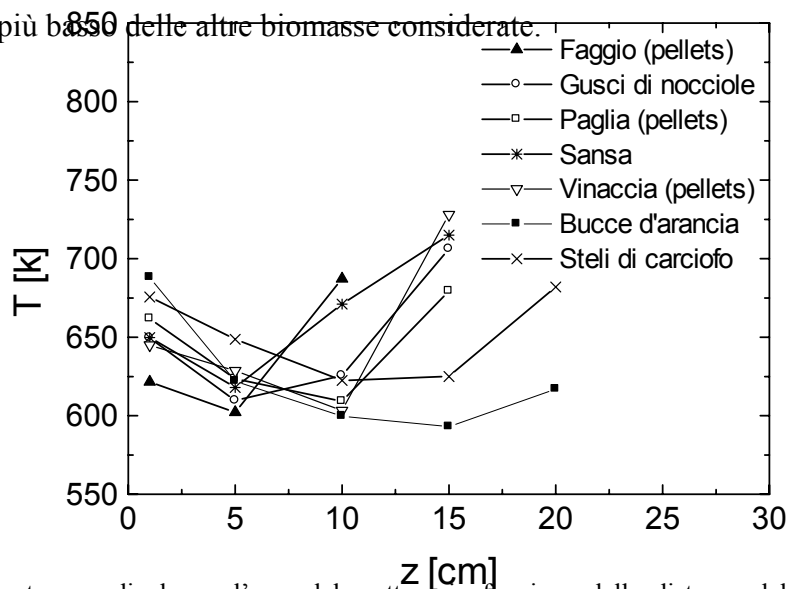


Fig.3.5 Temperatura media lungo l'asse del reattore in funzione della distanza dal fondo. Le temperature rappresentano la media temporale integrale su un tempo pari a t_{90} .

Le rese dei prodotti di pirolisi e i tempi di conversione sono riportati in tab.3.38.

Biomassa [%wt biomassa]	char	gas	liquido	t_c [s]
Faggio (pellets)	24.3	12.3	54.4	762
Gusci di nocciole	30.7	14.3	50.0	348
Paglia (pellets)	28.6	15.4	47.8	499
Sansa	29.5	13.5	48.8	386
Vinaccia (pellets)	41.9	15.9	35.0	764
Bucce d'arancia	26.4	15.0	53.1	419
Steli di carciofo	33.7	16.8	39.8	435

Tab.3.38 Tempo di conversione e rese dei prodotti della pirolisi espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca ($T=800\text{ K}$, $Q_{N_2}=8\text{ l/min}$, massa alimentata $M_I=180\text{ g}$).

I residui agricoli, ad eccezione dei pellets di vinaccia, hanno tempi di conversione inferiori rispetto ai pellets di faggio a causa della minore densità del letto. I pellets di vinaccia, nonostante abbiano densità del letto paragonabile con gli altri residui, presentano un tempo di conversione nettamente superiore e paragonabile a quello dei pellets, probabilmente a causa della loro minore reattività intrinseca già osservata in un precedente studio (Di Blasi et al., 1999). Sansa e gusci di nocciole hanno tempi di conversione simili in accordo con la similitudine fra le proprietà dei corrispondenti letti. La paglia, invece, ha una densità del letto simile a quella del faggio e minore di quella dei gusci di nocciole e della sansa, eppure presenta un tempo di conversione maggiore in contrasto con la dipendenza quasi lineare del tempo di conversione dalla densità del letto (Di Blasi, 1997; Kanury, 1999). In realtà la lignina presente nella paglia degrada molto più lentamente di quella presente nel legno (Bilbao et al., 1990) e ciò spiega il maggiore tempo di conversione. Steli di carciofo e bucce d'arancia sono caratterizzati da densità del letto simile, minore rispetto agli altri residui, ma da un tempo di conversione maggiore di sansa e gusci di nocciole e ciò potrebbe essere indice di una diversa reattività intrinseca. Inoltre, bisogna ricordare che il loro letto si estende in una zona del reattore a temperatura leggermente inferiore. Come abbiamo visto in precedenza, le caratteristiche di riscaldamento di questi due residui sono differenti. Nonostante ciò i tempi di conversione sono simili fra loro suggerendo una maggiore reattività intrinseca delle bucce d'arancia. Le rese dei prodotti sono molto differenti fra i vari residui agricoli. In ogni caso, comunque, elevate rese di char e gas sono associate a basse rese di liquido. In generale i residui agricoli danno rese di char più elevate a causa del loro maggiore contenuto di lignina e di ceneri. In particolare, l'effetto catalitico delle ceneri è evidente nel caso dei pellets di vinaccia, i quali presentano un contenuto di lignina elevato, ma inferiore a quello dei gusci di

nocciola e al contrario di quanto ci si aspetterebbe danno una resa di char molto più elevata associata ad una bassa resa di liquido. Paglia, sansa, nocciole e steli di carciofo danno una resa di char crescente in accordo con il loro contenuto di lignina. Le bucce d'arancia, fra tutti i residui agricoli, presentano il minore contenuto di lignina, e infatti, danno una resa di char minore. Alcuni residui agricoli, quali bucce d'arancia e steli di carciofo hanno una natura molto diversa dal legno, pertanto un confronto sistematico dovrebbe tenere in considerazione anche questa variabile, oltre che la composizione chimica e la densità del letto. Ad esempio la natura della frazione olocellulosica delle bucce d'arancia è alquanto diversa da quella del legno in quanto contiene una frazione non trascurabile di pectina. La pirolisi della pectina (Sharma et al., 2001) ha mostrato che essa dà rese di char prossime a quelle del legno e una fase gassosa composta essenzialmente da CO₂ e CO. Ciò potrebbe fornire una spiegazione all'elevata resa di char osservata per le bucce d'arancia.

Le rese delle specie gassose sono riportate in tab. 3.39.

Biomassa [% wt biomassa]	CO₂	CO	CH₄	C₂H₄	C₂H₆	H₂
Faggio (pellets)	7.69	3.81	0.71	0.05	0.06	tracce
Gusci di nocciole	9.55	3.68	0.87	0.07	0.13	tracce
Paglia (pellets)	10.35	4.12	0.69	0.10	0.17	tracce
Sansa	9.29	3.29	0.78	0.05	0.11	tracce
Vinaccia (pellets)	13.53	1.45	0.55	0.07	0.23	tracce
Bucce d'arancia	11.92	2.28	0.58	0.01	0.17	tracce
Steli di carciofo	13.82	2.04	0.61	0.07	0.24	tracce

Tab.3.39 Rese delle specie gassose espresse come percentuale in peso su base di alimentazione secca (T=800 K, Q_{N2}=8l/min, massa alimentata M_I=180 g).

Le specie gassose coincidono con quelle osservate nei prodotti di pirolisi del legno. Tutti i residui agricoli, in particolare steli di carciofo, vinaccia e bucce d'arancia mostrano una resa di CO₂ maggiore rispetto al legno, probabilmente perchè le maggiori rese di char conducono simultaneamente ad un aumento di CO₂ e vapor d'acqua (Di Blasi et al., 1999). Inoltre, va ricordato che le temperature medie registrate nel caso degli steli di carciofo sono più elevate. A fronte di una minore resa di CO₂, rispetto agli altri residui agricoli, paglia, gusci di nocciole e sansa danno una maggiore resa di CO. In particolare la vinaccia dà la resa di CO più bassa in accordo con precedenti studi (Di Blasi, 1999). A causa del maggiore contenuto di lignina dei residui agricoli, le rese di C₂ sono maggiori di quelle tipicamente osservate per i legni. L'idrogeno è presente solo in tracce.

La fase liquida (tab. 3.40-41) analizzata costituisce il 69-79% del liquido prodotto, ad eccezione del caso della vinaccia in cui il liquido raccolto corrisponde ad una esigua frazione

del liquido prodotto (40%). In questo caso, una rilevante frazione del liquido viene raccolta negli scrubbers come fase insolubile in acqua che generalmente si identifica con composti ossigenati di elevato peso molecolare derivanti dalla depolimerizzazione della lignina (Scholze et al., 2001). In generale la fase liquida raccolta nel caso dei residui agricoli è qualitativamente simile a quella ottenuta dai legni.

Composto [%wt liquido]	Faggio (pellets)	Gusci di nocciole	Sansa	Paglia (pellets)	Vinaccia (pellets)	Bucce d'arancia	Steli di carciofo
Glicolaldeide	8.41	2.96	2.00	4.29	0.02	1.96	0.11
Acido acetico	17.48	14.20	13.86	11.34	1.56	6.18	1.66
Acetolo	2.57	1.52	1.51	3.07	0	1.66	0
Levoglucoano	2.17	0.75	0.37	0.24	0.09	0.33	0.01
Fenolo	0.11	0.08	0.07	0.10	0.08	0.08	0.30
Acido propionico	0.44	0.57	0.72	0.88	0.27	0.45	0.36
Guaiacolo	0.54	0.69	0.43	0.24	0.07	0.06	0.05
4Metilsiringolo	0.54	0.08	0.19	0.07	0.04	0.04	0.04
Idrochinone	0.12	0.10	0.12	0.14	0.02	0.10	0.77
o-Cresol	0.09	0.04	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04
m,p-Cresol	0.13	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.07
Furantetraidro-2,5dimetossi (cis+trans)	0.07	0.06	0.05	0.04	0	0.03	0
Acetosiringone	0.19	0.01	0.05	0.04	0	0	0
2Acetilfurano	0.09	0.04	0.04	0.07	0.02	0.07	0
3Etil-2idrossi-2Ciclopentenone	0.23	0.13	0.17	0.27	0	0.09	0.14
4Etilguaiacolo	0.22	0.22	0.11	0.06	0.02	0.02	0.02
4Acetonguaiacolo	0.16	0.18	0.12	0.06	0	0.02	0.02
Siringaldeide	0.15	0.01	0.05	0.02	0	0	0
2Etilfenolo	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0
2Metil-2Ciclopentenone	0.09	0.05	0.04	0.07	0.01	0.04	0.09
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Isoeugenolo (trans+cis)	0.34	0.24	0.13	0.02	0.01	0	0.01
Vanillina	0.10	0.15	0.06	0.06	0	0	0
4Metilguaiacolo	0.62	0.53	0.20	0.05	0.01	0.01	0
Eugenolo	0.06	0.05	0.02	0	0	0	0
Siringolo	0.93	0.18	0.54	0.31	0.12	0.11	0.01
3Metil-2Ciclopentenone	0.11	0.06	0.06	0.08	0.03	0.07	0.11
2(5H)Furanone	0.55	0.20	0.17	0.28	0	0.21	0.11
5Metil-2Furaldeide	0.26	0.04	0.02	0.03	0	0.20	0.26
2Metossi-4Propilfenolo	0.06	0.04	0.02	0.01	0.01	0	0.01
1Idrossi-2butanone	0.95	0.37	0.35	0.39	0	0.28	0.16
3,4-Dimetilfenolo	0.01	0.01	0.01	0	0	0.00	0.01
Acetossiacetone	0.24	0.17	0.17	0.26	0	0.22	0.18
2Furaldeide	1.08	0.48	0.28	0.33	0	0.47	0
Tot	39.16	24.32	22.04	22.96	2.44	12.78	4.65

Tab.3.40 Composizione dei liquidi di pirolisi dei residui agricoli (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

Composto [%wt liquido]	Faggio (pellets)	Gusci di nocciole	Sansa	Paglia (pellets)	Vinaccia (pellets)	Bucce d'arancia	Steli di carciofo
Carboidrati maggiori	30.6	19.4	17.7	18.9	1.7	10.1	1.8
Carboidrati minori	2.1	1.3	1.5	2.0	0.3	1.2	1.1
Fenoli	0.6	0.4	0.3	0.4	0.2	0.3	1.2
Guaiacoli	2.1	2.0	1.1	0.5	0.1	0.1	0.1
Siringoli	1.8	0.3	0.8	0.4	0.2	0.2	0
Furani	2.0	0.8	0.6	0.8	0	1.0	0.4
Acqua	39.1	46.2	50.1	42.2	77.6	65.4	79.1
Tot	78.3	70.5	72.1	65.2	80.0	78.2	83.7

Tab.3.41 Classi di composti identificati nei liquidi dei residui agricoli (T=800 K, Q_{N_2} =8l/min, massa alimentata M_I =180 g). Le concentrazioni sono espresse come percentuale in peso del liquido raccolto.

La frazione analizzata corrisponde al 65-84% del liquido raccolto. Rispetto al legno, i liquidi ottenuti dai residui agricoli, in particolare steli di carciofo e vinaccia, presentano un contenuto d'acqua nettamente superiore, a fronte di un contenuto minore della frazione organica. Questo risultato è in sintonia con le maggiori rese di char osservate. Nel caso di vinaccia e steli di

carciofo la frazione organica è irrisoria e l'unico carboidrato presente in quantità rilevanti è l'acido acetico. Se si esclude il caso della vinaccia, nei liquidi ottenuti dai residui agricoli il rapporto fra la concentrazione di glicolaldeide e levoglucosano, compreso fra 3.9 e 17.7, è nettamente superiore a quello osservato nel legno di faggio (3.8) a causa dell'elevato contenuto di ceneri dei residui agricoli. In particolare il contenuto di glicolaldeide è nettamente superiore nel liquido di pirolisi della paglia in accordo con il suo notevole contenuto di ceneri. L'acido acetico risulta essere il principale prodotto delle reazioni di deidratazione seguito dall'acetolo che è presente in quantità rilevante nel liquido di pirolisi della paglia. Il contenuto di fenoli è comparabile nei liquidi esaminati, mentre guaiacoli e siringoli sono più abbondanti nei residui caratterizzati da un maggiore contenuto di lignina, ad eccezione degli steli di carciofo. Sembra che la lignina contenuta negli steli di carciofo degradi producendo essenzialmente fenoli, piuttosto che guaiacoli e siringoli.

3.7 Influenza della temperatura di pirolisi sulla composizione dei liquidi

L'influenza della temperatura sulla composizione dei liquidi di pirolisi convenzionale è stata studiata mediante GC/MS nel lavoro di Branca et al. (2003). In questa tesi l'analisi gascromatografica è stata integrata utilizzando la cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC). In fig. 3.6 è riportato un esempio di cromatogramma relativo alla frazione acquosa di un campione liquido prodotto dalla pirolisi del faggio nel reattore a letto fisso operante a $T=800\text{ K}$ e analizzato con colonna Aminex HPX87H.

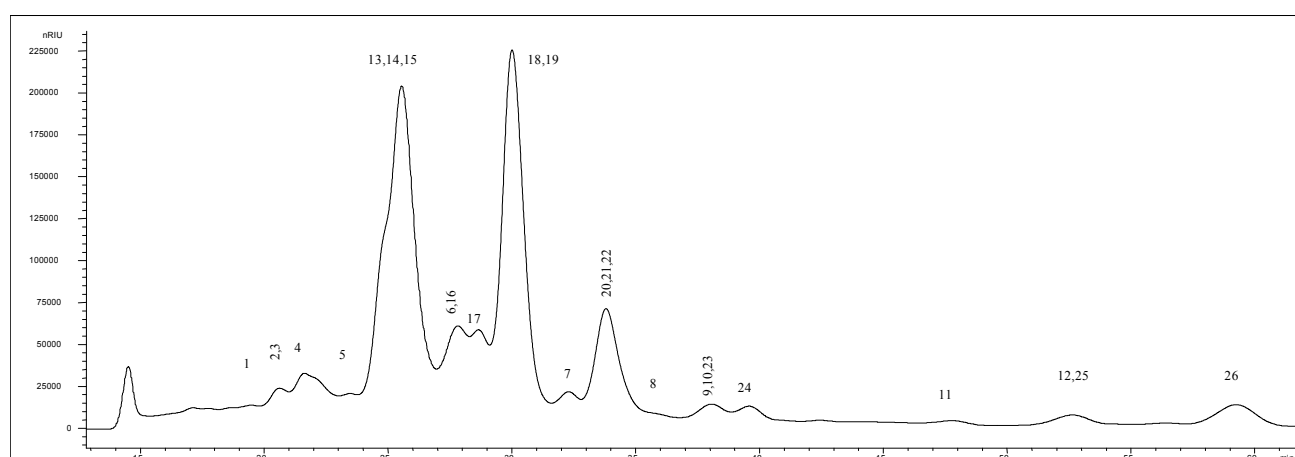


Fig.3.6 Cromatogramma della frazione acquosa di liquido ottenuto dalla pirolisi del faggio analizzato con colonna Aminex HPX87H ($T_{\text{colonna}}=60^{\circ}\text{C}$, portata eluente= 0.3 ml/min).

I numeri indicati sui picchi corrispondono ai composti identificati e riportati in tabella 3.42 nella quale è specificata l'origine indicando con C i composti derivanti dalla cellulosa, con H quelli derivanti dall'emicellulosa e con L quelli derivanti dalla lignina. Come si osserva dal cromatogramma in figura sono presenti molti picchi e questo riflette la complessità chimica dei liquidi di pirolisi.

IDN°	Composto	Formula chimica	PM [g/mole]	RT 87H [min]	Origine
1	Glucosio	$C_6H_{12}O_6$	180	19.361	C-H
2	Xylosio	$C_5H_{10}O_5$	150	20.53	C-H
3	Fruttosio	$C_6H_{12}O_6$	180	20.702	C-H
4	Glyoxal	$C_2H_2O_2$	58	21.493	C
5	Gliceraldeide	$C_3H_6O_3$	90	23.435	C
13	Levoglucoisano	$C_6H_{10}O_5$	162	24.799	C
14	Alcol furfurilico	$C_5H_5O_2$	97	24.953	C
15	Glicolaldeide	$C_2H_4O_2$	60	25.473	C
16	Acido formico	CH_2O_2	46	27.566	C
6	Formaldeide	CH_2O	30	27.689	C
17	Furantetraidro-2,5-dimetossi (cis)	$C_6H_{12}O_3$	132	28.669	C
18	5-Metil-2-furaldeide	$C_6H_6O_2$	110	29.708	C
19	Acido acetico	$C_2H_4O_2$	60	29.93	C
7	Acetaldeide	C_2H_4O	44	30.126	C
8	Glicol etilenico	$C_2H_6O_2$	62	32.29	C
20	Acetolo	$C_3H_6O_2$	74	33.741	C
21	Acetossiacetone	$C_5H_8O_3$	116	34.116	C
22	Acido propionico	C_3H_8O	60	34.364	C
9	Acido acrilico	$C_3H_4O_2$	72	37.721	C
23	Furantetraidro-2,5-dimetossi (trans)	$C_6H_{12}O_3$	132	37.928	C
10	Alcol metilico	CH_4O	32	37.944	C
24	1-Idrossi-2-butanone	$C_4H_8O_2$	72	39.63	C
11	Acido furoico	$C_5H_4O_3$	112	49.004	C
12	2-Butanone (MEK)	C_4H_8O	72	52.005	C
25	(5H)-Furan-2-one	$C_4H_8O_2$	88	52.633	C
26	5-Idrossimetil-2-furaldeide	$C_6H_6O_3$	126	56.171	C

Tab.3.42 Composti identificati con HPLC nei liquidi di pirolisi del faggio.

Fra i composti identificati 12 rappresentano specie non rilevate con GC/MS. In particolare glucosio, xilosio e fruttosio hanno temperature di evaporazione molto alte per cui non vaporizzano nella zona di iniezione del gascromatografo e non vengono rilevati dallo spettrometro di massa.

Otto composti, fra quelli appena elencati, sono stati quantificati e l'andamento delle loro rese è stato studiato in funzione della temperatura del reattore. In fig. 3.7 si mostrano i risultati di

tale studio. Tutti i composti, eccetto glucosio e glioxal, mostrano un andamento non monotono della resa in funzione della temperatura con un massimo per temperature comprese fra 650 e 750 K. La resa di glucosio invece è costante. Diversamente la resa di glioxal è funzione crescente della temperatura.

A bassa temperatura il meccanismo di transglicosilazione, che dà come prodotto principale il levoglucosano (0.2-0.8 %wt) (Branca et al., 2005), favorisce la formazione di zuccheri quali fruttosio, xilosio e glucosio e gliceraldeide la cui resa complessiva è compresa fra 0.58 e 0.88 %wt su base di alimentazione secca. A temperature più alte invece la resa è pressoché costante a conferma della notevole stabilità termica di questi composti.

La resa di glicol etilenico, prodotto da reazioni di deidratazione ed eliminazione (Piskorz et al., 1988), riproduce qualitativamente l'andamento delle rese di acetolo e acido acetico provenienti dallo stesso meccanismo di reazione. La resa di glicol etilenico, compresa fra 0.39 e 0.65 %wt, lo rende comunque un composto minore rispetto ad acetolo e acido acetico caratterizzati da rese più elevate (5.9-7.1 %wt) (Branca et al., 2005). La presenza di un massimo nella sua resa è indice di una certa attività delle reazioni di degradazione secondaria. La formazione di glioxal è favorita ad alta temperatura e in particolare l'andamento della sua resa è qualitativamente simile a quello della resa dell'idrossiacetaldeide (0.7-2.3 %wt) (Branca et al., 2005), prodotto principale del meccanismo di degradazione della cellulosa mediante rottura glicosidica.

Dal confronto fra l'andamento delle rese di zuccheri e glioxal risulta evidente, come già da studi precedenti, come la temperatura costituisce il parametro discriminante fra i due meccanismi di degradazione della cellulosa, rottura glicosidica e transglicosilazione, il primo favorito ad alta temperatura.

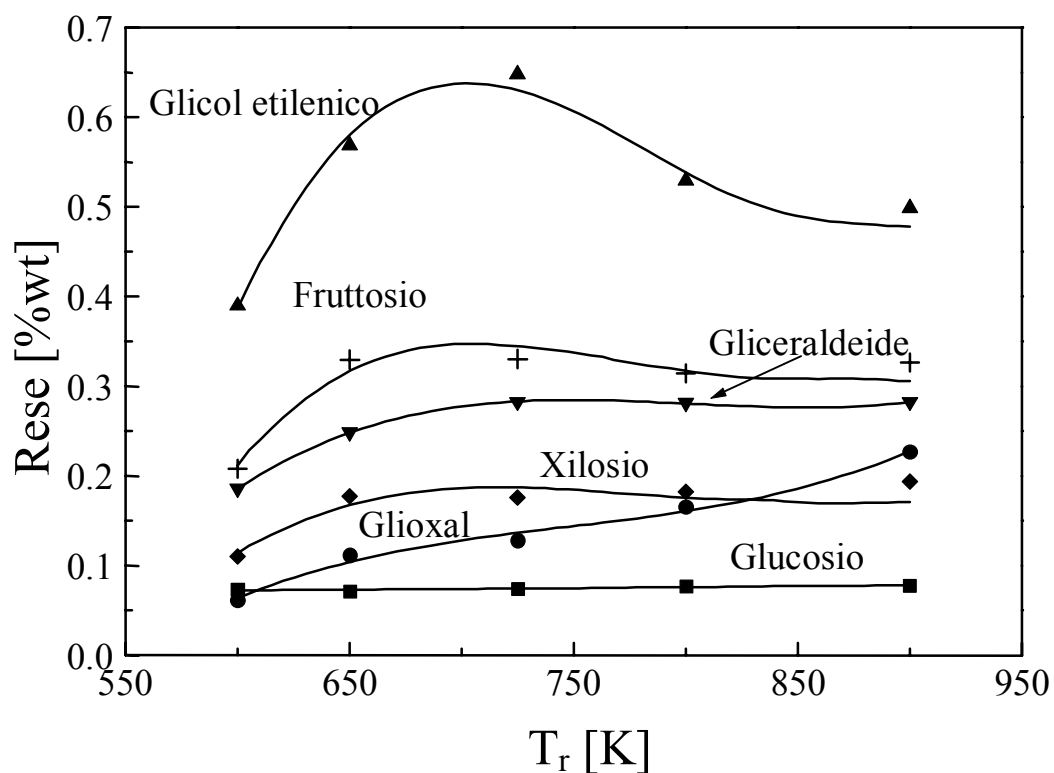


Fig.3.7 Rese dei composti identificati nella frazione acquosa del tar da faggio rilevabili con HPLC. Le rese sono riportate come percentuale in peso su base di biomassa secca alimentata.

I composti polari quantificati con HPLC possono essere considerati carboidrati minori e apportano alla resa totale di questa classe di composti un contributo compreso fra 1.03 e 1.64% (fig. 3.9).

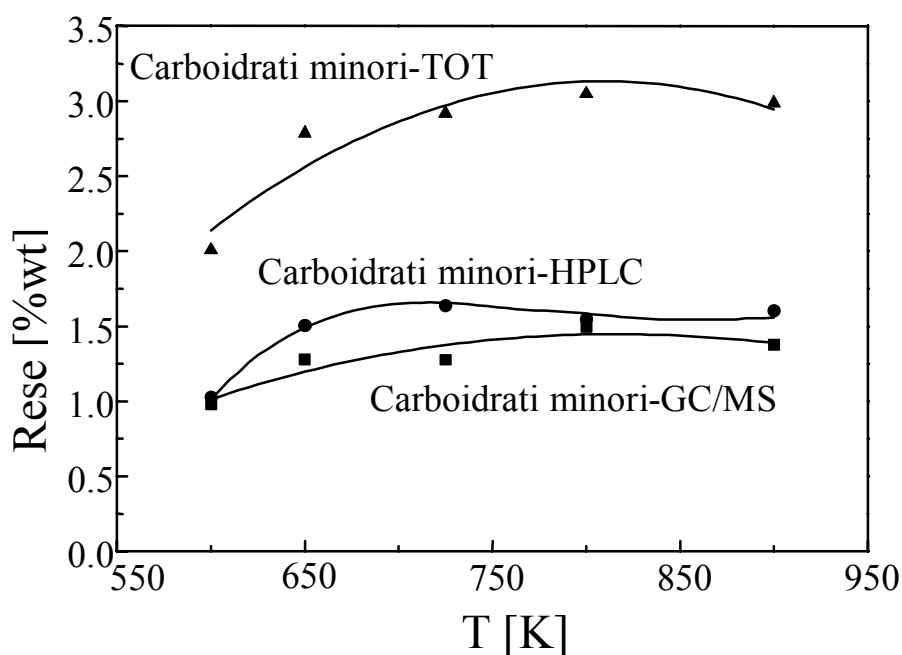


Fig.3.9 Resa globale dei carboidrati minori (somma di quelli quantificati con GC/MS e HPLC). Le rese sono riportate come percentuale in peso su base di biomassa secca alimentata.

3.8 Analisi di liquidi ottenuti da impianti su scala industriale

Sono state condotte analisi su quattro liquidi prodotti in impianti su scala industriale per la produzione e commercializzazione dei bio-oli (BTG, Dynamotive, Ensyn e Pyrovac). Anche in questo caso la caratterizzazione mediante GC/MS era già stata effettuata (Branca et al., 2003) ed in questo studio è stata integrata mediante HPLC (tab. 3.43). L'analisi mostra la presenza, in questi liquidi, degli stessi composti ritrovati nei tar di pirolisi convenzionale.

I liquidi di pirolisi veloce, contrariamente a quanto si verifica per i liquidi di pirolisi convenzionale, presentano una frazione idrofobica (lignina pirolitica) non trascurabile per cui i risultati in tabella sono stati riportati come percentuale in peso su base di liquido totale considerando per ogni liquido il valore medio del contenuto di lignina pirolitica calcolato dai laboratori Round Robin. La riproducibilità con i risultati ottenuti dai laboratori Round Robin, verificabile solo per acetaldeide, 2-butanone e glicoxal, è alquanto scarsa probabilmente a causa dell'assenza di una procedura standard di analisi dei liquidi di pirolisi con HPLC.

La percentuale dei composti quantificati via HPLC varia significativamente nei diversi tipi di liquido. Nel liquido di pirolisi Ensyn la percentuale totale dei composti quantificati (4.65%) è minore di quella osservata negli altri liquidi commerciali. Precedentemente anche l'analisi GC/MS (Branca et al., 2003) aveva registrato per il tar Ensyn un contenuto minore dei

composti di origine cellulosica rispetto agli altri liquidi commerciali. Questo comportamento è correlato probabilmente alle condizioni termiche più severe in cui il liquido viene prodotto. Ciò spiegherebbe anche l'elevato contenuto di lignina pirolitica.

La percentuale totale dei composti quantificati nel liquido di pirolisi Pyrovac (5.29%) risulta minore di quella relativa ai tar BTG e Dynamotive (7.88-7.77%) probabilmente a causa del metodo di raccolta.

Confrontando il liquido di pirolisi veloce Ensyn e quello ottenuto da pirolisi convenzionale si nota che, a parità di tipo di biomassa alimentata (rispettivamente miscela di hardwoods e hardwood), velocità di riscaldamento e quindi temperature di reazione più basse favoriscono le reazioni di eliminazione e deidratazione piuttosto che le reazioni di transglicosilazione e rottura glicosidica, in accordo con quanto osservato precedentemente. Infatti il liquido ottenuto da pirolisi convenzionale mostra una percentuale più alta di glicol etilenico, mentre è minore la percentuale di glioxal e di zuccheri (1.65% nel tar da pirolisi convenzionale contro 2.28% nel tar Ensyn). Infine velocità di riscaldamento e temperature di reazione più alte favoriscono la formazione di composti carbonilici a basso peso molecolare quali 2-butanone e acetaldeide, presenti solo in tracce nei liquidi di pirolisi convenzionale, probabilmente derivanti dalla rottura dei monomeri della cellulosa. In particolare l'assenza dell'acetaldeide in alcuni liquidi di pirolisi può essere dovuta all'eccessiva volatilità di questo composto ($T_e=294$ K a P atmosferica) che non ne consente la raccolta in fase liquida.

Composto	Faggio (T=800K) [%wt]	BTG [%wt]	Dynamotive [%wt]	Ensyn [%wt]	Pyrovac [%wt]
Glucosio	0.285	0.715	0.817	0.324	0.000
Xylosio	0.792	1.352	1.599	1.502	0.683
Fruttosio	0.575	0.827	0.689	0.459	0.503
Glioxal	0.520	0.876	0.790	0.550	0.504
Glicer aldeide	0.441	1.043	1.300	0.484	1.152
Glicol etilenico	1.065	1.823	1.348	0.594	1.251
Acetaldeide	0	1.172	0.828	0	0
2-Butanone	0	1.245	1.230	0.738	1.194
Totale	4.348	7.882	7.770	4.649	5.286

Tab.3.43 Concentrazione dei composti identificati rilevati con HPLC nella frazione acquosa dei liquidi di pirolisi. Le concentrazioni sono riportate come percentuale in peso su base di liquido totale.

CAPITOLO 4

Devolatilizzazione in aria dei liquidi di pirolisi

4.1 Introduzione

I liquidi di pirolisi convenzionale di differenti biomasse prodotti nell'impianto su scala da laboratorio descritto nel Cap. 2 sono stati testati in un sistema termogravimetrico allo scopo di valutarne la reattività in aria. L'impianto utilizzato per gli esperimenti di pirolisi è dotato di un sistema di raffreddamento della fase vapore che, generalmente, permette di raccogliere una frazione superiore all'80% dei vapori condensati, con punte massime del 90%. La raccolta avviene in maniera frazionata in un sistema di due ampole seguito da una serie di due scrubbers. La frazione contenuta nelle ampole che costituisce, ad eccezione di casi particolari, il 70-83% del liquido prodotto è stata quantificata e caratterizzata chimicamente mediante GC/MS. La frazione depositata negli scrubbers si presenta sottoforma di liquido bifasico: una fase acquosa, contenente tracce di composti idrosolubili, e una fase non solubile (lignina pirolitica) caratterizzata da una consistenza melmosa. Purtroppo queste due fasi non possono essere adeguatamente separate e quantificate, anche se da un'analisi puramente visiva è evidente che la fase melmosa costituisce la frazione preponderante per cui da ora in poi parleremo di liquido raccolto negli scrubbers intendendo la sua frazione idrofobica. Essa costituisce il 10-14% del liquido prodotto. In ogni caso, i liquidi di pirolisi prodotti a scopo commerciale contengono in un'unica fase sia la frazione raccolta nelle ampole (in seguito indicata come frazione A) sia quella raccolta negli scrubbers (in seguito indicata come frazione S) e il loro comportamento in combustione dipende dalla natura di entrambe. Sono stati pertanto effettuati esperimenti termogravimetrici in condizioni di controllo cinetico su entrambe le frazioni atti a valutare la reattività in aria e le caratteristiche di degradazione di liquidi ottenuti da differenti biomasse. Va ricordato che, nel caso della cellulosa, non si ottiene una frazione S negli scrubbers a conferma del fatto che tale frazione è costituita da prodotti di degradazione della lignina. Per meglio chiarire l'andamento delle curve di perdita di peso delle frazioni A e S si riportano in tab.4.1 le composizioni della frazione A dei diversi liquidi studiati e della frazione S relativa al faggio. Riprendendo lo schema utilizzato in Branca et al., 2005 b i composti quantificati sono stati suddivisi in 3 gruppi corrispondenti ad altrettanti intervalli di temperatura di evaporazione. Gli estremi di tali intervalli sono stati scelti sulla base dei risultati ottenuti sul liquido di faggio studiato nello stesso sistema

termogravimetrico in Branca et al. (2005 a). In tab. 4.2 si riporta il confronto fra frazione A e frazione S relative al liquido ottenuto da faggio effettuato sulla base dell'analisi GC/MS.

Composto	Faggio	Faggio	Abete	Gusci di	Sansa	Paglia	Cellulosa	Corteccia
	(A)	(S)	(A)	nocciole	(A)	(A)	(A)	cerro
				(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
Gruppo I (323-358 K)	0.424	0.164	0.481	0.198	0.172	0.284	0.271	0.173
Gruppo II (358-432 K)	50.322	7.162	38.701	58.920	62.770	65.666	40.281	70.462
Gruppo III (432-533 K)	12.646	28.403	19.678	7.410	5.323	7.057	15.782	6.247
TOT	63.392	35.729	58.860	66.528	68.265	73.007	56.334	76.882

Tab.4.1 Composizione chimica dei liquidi studiati in condizioni di controllo cinetico.

	Faggio	Faggio
Classi di composti	(A)	(S)
Carboidrati maggiori	22.55	1.44
Carboidrati minori	1.39	1.22
Fenoli	0.35	2.56
Guaiacoli	1.15	15.16
Siringoli	1.74	12.84
Furani	1.69	2.45

Tab.4.2 Composizione chimica delle frazioni A ed S del liquido di pirolisi del faggio. Risultati ottenuti con analisi GC/MS.

Le caratteristiche di combustione degli oli di pirolisi veloce, di maggiore interesse pratico, sono state studiate sottoponendo i liquidi a test di combustione di singola goccia in una camera di combustione in ambiente quiescente. Quattro liquidi derivati da pirolisi veloce su scala industriale (Dynamotive, BTG, Ensyn e Pyrovac), aventi differenti proprietà chimico fisiche, sono stati studiati a parità di condizioni iniziali della camera di combustione (velocità di riscaldamento e temperatura di plateau a vuoto) rappresentate in fig.4.1, al variare del diametro iniziale della goccia. Come è possibile osservare le condizioni di riscaldamento a vuoto sono rimaste immutate durante l'intero set di prove.

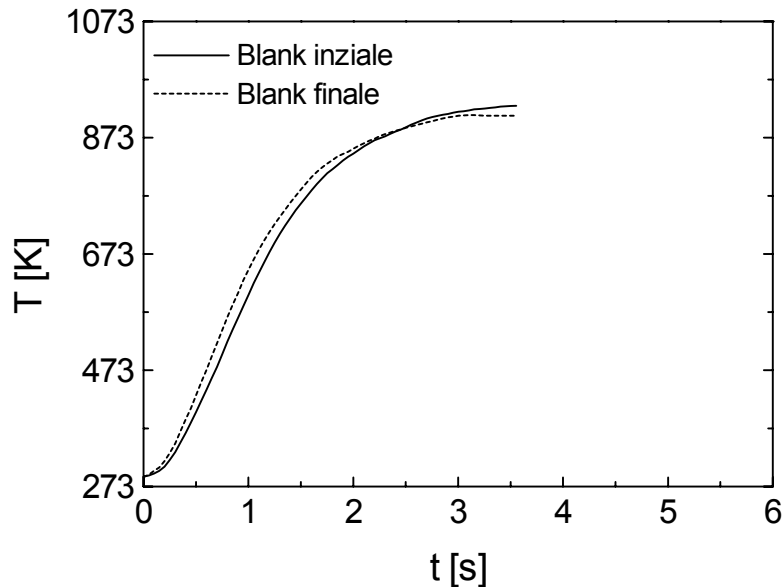


Fig.4.1 Profili di temperatura registrati dalla termocoppia centrale posta nella camera di combustione all'inizio e alla fine del set di prove di combustione di singola goccia.

La velocità di riscaldamento media a vuoto (calcolata come media integrale sul tempo necessario a raggiungere le condizioni stazionarie) fornisce un valore pari a 177 K/s, mentre la temperatura della camera allo stazionario nella posizione occupata dalla termocoppia è pari a 910 K. I test effettuati erano finalizzati allo studio dell'influenza della composizione chimica iniziale dell'olio di pirolisi e del diametro iniziale della goccia sul suo comportamento in combustione (swelling, microesplosione). Sono stati inoltre confrontati alcuni parametri caratteristici del processo quali tempo e temperatura di inizio evaporazione o tempo di nucleazione (t_r , T_r), tempo e temperatura di ignizione (t_i , T_i), durata della combustione omogenea (Δt_O), resa volumetrica del residuo solido (Y_V), durata della combustione eterogenea (Δt_E) e temperatura massima del processo. Poiché il residuo solido è caratterizzato da una struttura porosa, la resa volumetrica è definita come il rapporto fra il volume apparente della cenosfera e il volume iniziale della goccia. La caratterizzazione chimica degli oli è oggetto di studi precedenti (Oasmaa e Meier, 2002), ma ai fini di una migliore comprensione dei risultati si riportano di seguito (tab.4.3) i risultati ottenuti suddividendo le specie identificate e quantificate secondo lo schema suggerito in Branca et al. (2005 b).

	T_b [K]	BTG [%wt]	Dynamotive [%wt]	Ensyn [%wt]	Pyrovac [%wt]
Gruppo 1	300-360	7.86	7.75	3.96	4.48
Gruppo 2	360-400	44.42	33.16	30.59	22.42
Gruppo 3	400-450	6.51	8.37	5.39	5.39
Gruppo 4	450-500	1.57	2.86	2.54	2.57
Gruppo 5	500-550	3.08	4.66	3.49	3.25
Gruppo 6	>550	4.93	7.22	4.04	4.89

Tab.4.3 Rese dei gruppi di composti degli oli di pirolisi veloce definiti in Branca et al. (2005 b).

4.2 Reattività dei liquidi di pirolisi convenzionale

Di seguito sono presentati i risultati ottenuti dagli esperimenti effettuati sulle frazioni A e S). Il set di esperimenti condotto sulla frazione A mostra che le dinamiche di perdita di peso, come si può osservare nelle figure 4.2-3, sono qualitativamente simili.

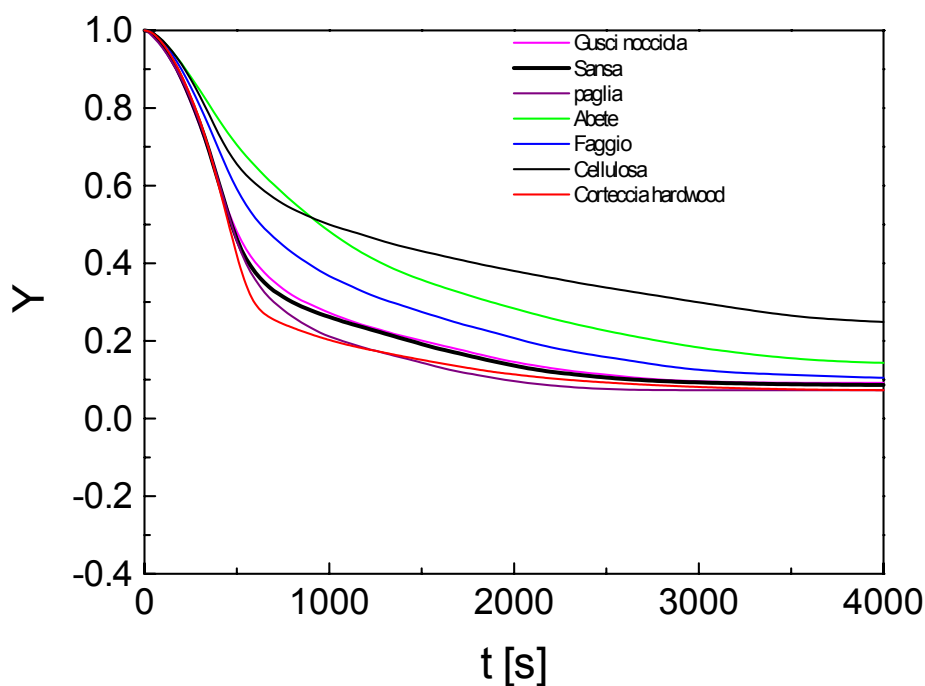


Fig. 4.2 Frazione di massa, Y , della frazione A dei liquidi di pirolisi (velocità di riscaldamento=5 K/min, temperatura finale=600 K).

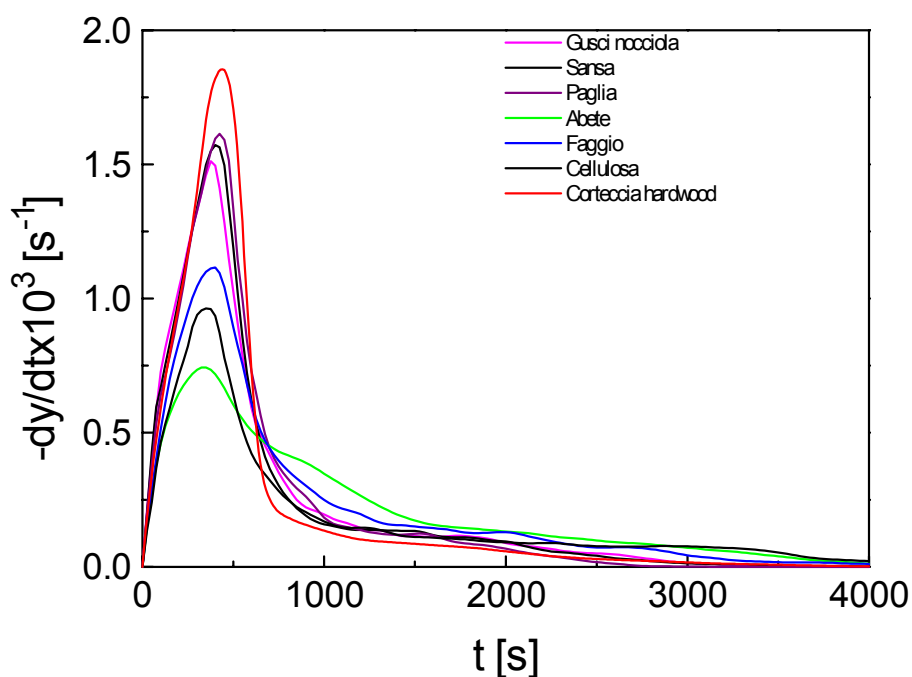


Fig.4.3 Velocità di perdita di peso ($-dY/dt$) della frazione A dei liquidi di pirolisi (velocità di riscaldamento=5 K/min, temperatura finale=600 K).

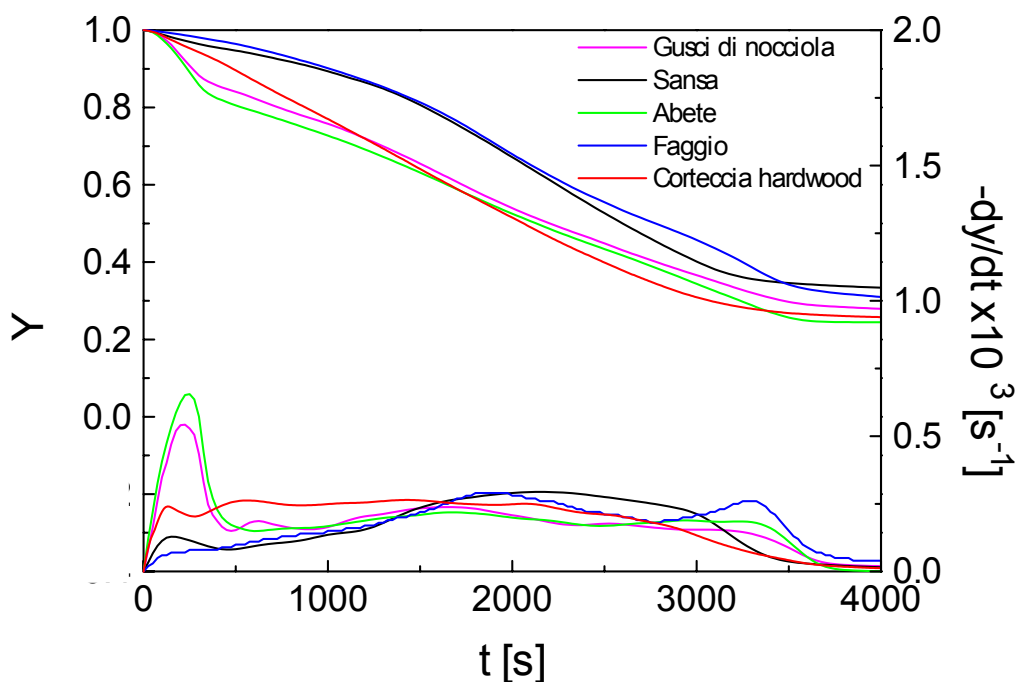


Fig. 4.4 Frazione di massa, Y , e velocità di perdita di peso ($-dY/dt$) della frazione S dei liquidi di pirolisi (velocità di riscaldamento=5 K/min, temperatura finale=600 K).

Osservando le curve termogravimetriche relative alla frazione A, in tutti i casi esaminati, la perdita di peso ha inizio a basse temperature per la presenza di composti altamente volatili (formaldeide, acetaldeide, acetone, metanolo, etanolo, propanolo, acido formico, acetolo,

acido acetico, butanolo). Le curve termogravimetriche presentano zone a differente pendenza e la velocità di perdita di peso assume un andamento non monotono con un massimo attorno ai 350 K, temperatura prossima a quella di evaporazione dell'acqua. Ad eccezione del caso dell'abete in cui la riduzione della velocità di perdita di peso è più graduale, negli altri casi essa decade bruscamente fino ad una temperatura pari a circa 400 K, intervallo in cui si ha l'evaporazione di acidi carbossilici, furani leggeri e glicolaldeide. A temperature più alte la velocità di perdita di peso, associata all'evaporazione di fenoli e metossifenoli e all'emissione di specie gassose dovute alle reazioni di cracking, tende lentamente a 0 per temperature prossime a 600K. Coerentemente con quanto era stato osservato in studi precedenti su liquidi di pirolisi convenzionale (Di Blasi et al., 2005), è possibile individuare tre gruppi di composti a diversa volatilità. Si nota che l'andamento relativo della perdita di peso dei vari liquidi è qualitativamente congruente con l'ammontare dei tre gruppi. Dal punto di vista quantitativo, in riferimento al primo e secondo gruppo, non si riscontra accordo fra perdita di peso e ammontare dei composti quantificati dei corrispondenti intervalli di temperatura. Ciò è dovuto principalmente alla notevole presenza di acqua, formalmente appartenente al secondo gruppo, che in realtà copre un intervallo di temperatura molto ampio mascherando le differenze di volatilità fra primo e secondo gruppo. Di conseguenza il massimo della velocità di devolatilizzazione è associato principalmente all'evaporazione dell'acqua e in misura minore dei composti con temperatura di evaporazione simile. Per quanto riguarda il terzo gruppo, invece, relativo ad un intervallo di temperatura in cui l'acqua può considerarsi completamente evaporata, si osserva un buon accordo quantitativo soprattutto nel caso di cellulosa, abete, corteccia e paglia in cui c'è una perfetta corrispondenza fra perdita di peso e ammontare dei composti quantificati. Contrariamente a quanto accade per la frazione A, le curve di velocità di perdita di peso relative alla frazione S (fig. 4.4) presentano un massimo a bassa temperatura, ad eccezione del liquido ottenuto da sansa e faggio, e diverse spalle o massimi relativi a temperatura più alta evidenziando una composizione dei liquidi più omogenea. In particolare la velocità di perdita di peso del liquido ottenuto da sansa e corteccia presenta un massimo a temperature maggiori a testimonianza del fatto che in essi il contenuto di frazione pesante è superiore a quello degli altri liquidi. In tutti i casi esaminati, comunque, contrariamente a quanto accadeva per i liquidi raccolti nelle ampolle, ad alta temperatura la velocità di perdita di peso si mantiene attorno a valori mediamente più alti e solo per temperature prossime a 600 K tende a 0. In tab. 4.4 si riporta la frazione di massa in

corrispondenza del massimo a bassa temperatura della velocità di perdita di peso per le frazioni A e S.

	Faggio	Abete	Gusci di nocciole	Sansa	Paglia	Corteccia cerro	Cellulosa
Y_{Amax}	0.69	0.80	0.64	0.61	0.57	0.53	0.78
$-(dY/dt)_{Amax} \times 10^{-3} [s^{-1}]$	1.12	0.74	1.51	1.57	1.61	1.85	0.96
Y_{Smax}	-	0.91	0.91	0.98	-	0.98	-
$-(dY/dt)_{Smax} \times 10^{-3} [s^{-1}]$	-	0.65	0.54	0.13	-	0.24	-

Tab. 4.4 Frazione di massa in corrispondenza del massimo della velocità di perdita di peso a bassa temperatura delle frazioni A e S (velocità di riscaldamento di 5 K/min).

La frazione A dei liquidi derivati da paglia, sansa, gusci di nocciole e corteccia di hardwood, caratterizzata da un maggiore contenuto di acqua, mostra, in corrispondenza del massimo, maggiori velocità di perdita di peso rispetto ai liquidi con contenuto d'acqua inferiore. Le differenze osservate fra le frazioni di massa in corrispondenza del massimo della perdita di peso sono ascrivibili al diverso contenuto d'acqua e di composti volatili dei liquidi esaminati. La frazione S dei liquidi esaminati mostra valori più bassi del massimo della velocità di perdita di peso a bassa temperatura a testimonianza dello scarso contenuto d'acqua di questa frazione. Tutti le biomasse danno una frazione S in cui i composti più pesanti risultano più abbondanti. Dal confronto fra la composizione chimica delle due frazioni del liquido di pirolisi del faggio (tab.4.2) si nota come anche nella frazione S si ritrovino i composti tipici della frazione A che non sono stati trattiene in tale frazione sia per problemi di solubilità in acqua, sia per problemi di condensazione dovuti al fatto che spesso tali composti non si presentano sotto forma di vapori, bensì di aerosols. E' comunque evidente una netta predominanza dei composti di origine ligninica nella frazione S. I composti non identificati nella frazione S sono probabilmente estrattivi (Oasmaa et al., 2003) e lignina pirolitica. Durante il processo di evaporazione, l'aumento della temperatura promuove reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di char secondario. In tab. 4.5 si riporta la resa di residuo solido per le due frazioni A e S dei diversi liquidi analizzati.

Composti	Faggio	Abete	Gusci di nocciole	Sansa	Paglia	Corteccia cerro	Cellulosa
Y_{AF}	0.10	0.14	0.09	0.09	0.07	0.07	0.25
Y_{SF}	0.31	0.24	0.28	0.33	-	0.26	-

Tab. 4.5 Resa di char secondario delle frazioni A e S dei liquidi di pirolisi (velocità di riscaldamento di 5 K/min).

Come si nota dal confronto proposto, la resa di char secondario della frazione A è maggiore nei casi in cui il contenuto di frazione non caratterizzata chimicamente (estrattivi e lignina pirolitica) è maggiore e ciò è in accordo con la letteratura che individua nella lignina pirolitica la principale responsabile della formazione di char secondario. A conferma di tale ipotesi si osserva che la resa di char secondario della frazione S, costituita principalmente da lignina pirolitica, è maggiore rispetto a quella della frazione A. La sansa fornisce la resa più alta seguita da faggio, gusci di nocciole, corteccia di cerro e abete riproducendo il trend delle velocità di perdita di peso nella zona di alta temperatura associata ai composti più pesanti. Dalla tab. 4.3 emerge, però, che la più alta resa di char secondario si ritrova nella frazione A del liquido di pirolisi della cellulosa che, certamente, non contiene lignina pirolitica. Questo risultato sembra smentire quanto detto in studi precedenti in cui la formazione di char secondario è, generalmente attribuita alla sola lignina pirolitica. Anche i composti derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa partecipano a tale processo. In particolare, confrontando la composizione della frazione A, emerge che il liquido derivato da abete, contenente una percentuale più elevata di zuccheri, di cui il levoglucosano è il maggior esponente, dà una resa maggiore di char secondario. I risultati ottenuti, quindi, permettono di affermare che non solo la lignina pirolitica, ma anche gli zuccheri derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa, partecipano alla formazione di char secondario e conseguentemente devono essere tenuti in considerazione nella formulazione del meccanismo di formazione di quest'ultimo.

4.3 Comportamento in combustione dei liquidi di pirolisi veloce

Nelle fig.4.5.a-b è rappresentata l'evoluzione del profilo termico della goccia durante i test di combustione dei diversi bio oli a parità di diametro iniziale ($D_E^0=1.63\pm0.13$ mm) e i profili termici registrati nei test di combustione dell'olio Dynamotive al variare del diametro iniziale della goccia. Da un punto di vista qualitativo, le variazioni osservate nel profilo termico, al variare del diametro iniziale della goccia, sono simili in tutti i bio oli. Da una semplice osservazione del processo di combustione è possibile individuare 4 fasi scandite da altrettante zone del profilo termico: riscaldamento, devolatilizzazione, combustione omogenea, combustione eterogenea.

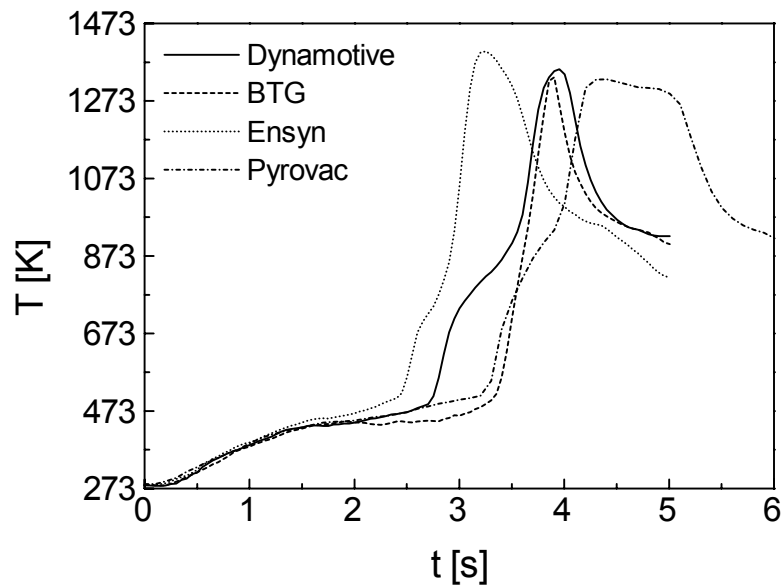


Fig.4.5.a Profilo di temperatura registrato durante i test di combustione di gocce dei quattro bio oli esaminati (Dynamotive, BTG, Ensyn, Pyrovac) a parità di condizioni iniziali ($T_p=910$ K, $D_E^0=1.63$ mm).

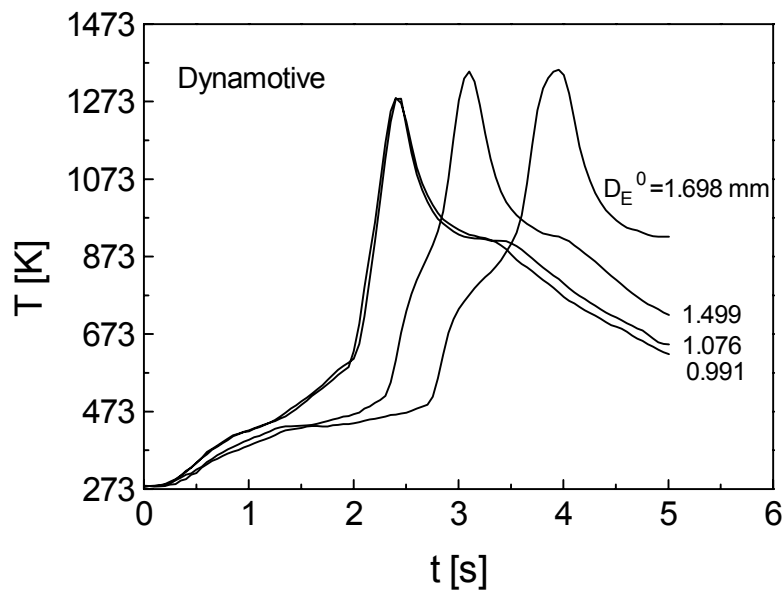


Fig.4.5.b Profili di temperatura registrati durante i test di combustione di gocce di olio Dynamotive al variare del diametro iniziale della goccia nel range 0.991-1.698 mm ($T_p=910$ K).

In fig.4.6 è rappresentata l'evoluzione del diametro della goccia nel caso di olio Dynamotive nelle fasi di riscaldamento e devolatilizzazione. Non è stato possibile seguire l'evoluzione del diametro durante la combustione omogenea in quanto la goccia risultava completamente o parzialmente mascherata dalla fiamma.

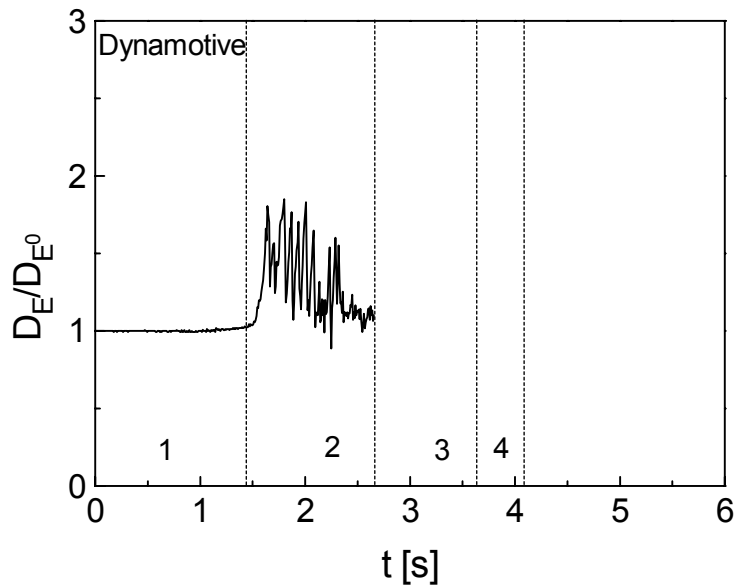


Fig.4.6 Diametro equivalente adimensionalizzato rispetto al diametro iniziale della goccia di bio olio Dynamotive ($T_p=910$ K, $D_E^0=1.698$ mm) fino al momento dell'ignizione.

L'evoluzione della goccia durante la combustione corrisponde a quanto già descritto nella letteratura precedente (Wornat et al., 1994).

4.3.a Fase 1: riscaldamento

La fase di riscaldamento sembra essere simile per tutti i bio oli esaminati. Inizialmente la goccia conserva le sue dimensioni iniziali ($D_E/D_E^0=1$) per un intervallo di tempo t_r in cui la temperatura si porta ad un valore tale da consentire l'inizio dell'evaporazione e la velocità di riscaldamento si mantiene ragionevolmente costante. In fig.4.7 si riportano i tempi e le temperature di riscaldamento al variare del diametro iniziale della goccia per i quattro bio oli. Sia i tempi che le temperature di riscaldamento seguono una regressione lineare al variare del diametro iniziale della goccia.

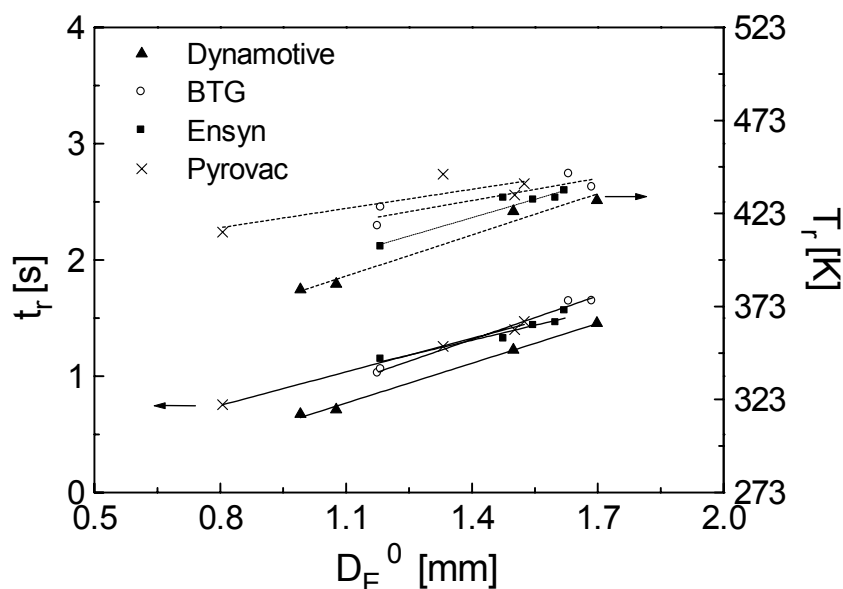


Fig.4.7 Tempi e temperature di riscaldamento ottenuti per i 4 oli esaminati (Dynamotive, BTG, Ensyn, Pyrovac) al variare del diametro iniziale della goccia ($T_p=910$ K).

La temperatura di riscaldamento, sempre inferiore a 450 K, è simile per gli oli esaminati, differenze maggiori si registrano per diametri piccoli. La nucleazione delle sacche di vapore non dipende tanto dalla temperatura di evaporazione dei composti, ma dalla loro temperatura di surriscaldamento (Shaddix e Tennison, 1998). Poichè l'acqua è caratterizzata da un'elevata temperatura di surriscaldamento la nucleazione delle sacche di vapore è fortemente dipendente dal suo contenuto nell'olio e in maniera minore dal contenuto degli altri composti volatili ($T_e < 450$ K). I risultati ottenuti sono in accordo con quanto detto, infatti l'olio BTG ha lo stesso contenuto di frazione volatile dell'olio Dynamotive, ma un maggiore contenuto d'acqua e in corrispondenza presenta una temperatura di nucleazione maggiore. Gli oli Pyrovac e Ensyn, pur essendo caratterizzati da un basso contenuto d'acqua, presentano una temperatura di nucleazione maggiore dell'olio Dynamotive a causa del loro più basso contenuto di composti volatili. Le differenze fra i tempi di nucleazione sono in accordo con le differenze osservate sulla temperatura. Per l'olio BTG bisogna tenere presente che la nucleazione può essere ritardata dal fatto che la sua minore viscosità rende più efficiente il trasporto diffusivo e convettivo di materia in fase liquida. Sembrerebbe che le velocità di riscaldamento siano simili per i vari bio oli data la simile densità (probabilmente le differenze nel contenuto di solido non sono tali da comportare differenze apprezzabili nella densità degli oli e nella conducibilità termica). Il tempo di riscaldamento aumenta linearmente con D_E^0 e

ciò fa pensare che per il range di diametri considerati la resistenza al trasporto di calore sia per lo più esterna.

4.3.b Fase 2: evaporazione e polimerizzazione

La fase di riscaldamento termina con la nucleazione delle prime sacche di vapore che danno vita ad un'evaporazione tumultuosa dei composti volatili e acqua. Inizialmente si osserva per tutti i bio oli un rigonfiamento accompagnato da microesplosioni responsabili dell'oscillazione del diametro della goccia attorno a valori maggiori di quello iniziale. In questa fase si osserva una zona di plateau della temperatura dovuta prevalentemente all'evaporazione dell'acqua e di specie con volatilità simile seguita da una crescita lenta fino al momento dell'ignizione. Si osserva che per gocce di piccolo diametro iniziale (<1 mm) la crescita di temperatura dopo il plateau è più veloce di quella registrata durante la fase di riscaldamento. Ciò si spiega osservando che la riduzione della massa liquida, dovuta all'evaporazione dell'acqua e composti volatili e alla perdita di liquido per microesplosione, lascia il giunto della termocoppia coperto da una sottile pellicola di liquido. Inoltre osservando le immagini si nota che queste gocce nella fase immediatamente antecedente all'ignizione si ritirano al di sopra del giunto della termocoppia che rimane completamente esposto all'ambiente circostante misurando la temperatura più alta della fase gassosa. In ogni caso in condizioni di controllo dei fenomeni di trasporto, nella fase di evaporazione, non è più possibile individuare separatamente l'evaporazione dei 6 gruppi di composti a volatilità simile osservate in condizioni termogravimetriche (Branca et al., 2005 b). Nella stessa figura è rappresentato il tempo di ignizione decurtato del tempo di riscaldamento per i 4 oli studiati al variare del diametro iniziale della goccia. In questa fase le gocce raggiungono la loro dimensione massima e ciò è in accordo con l'elevato coefficiente di espansione dell'acqua nel passaggio liquido-gas (Shaddix e Tennison, 1998). L'evaporazione è accompagnata da reazioni di polimerizzazione in fase liquida responsabili della formazione di char secondario. Entrambi i processi inducono un aumento della viscosità del campione; mentre il limitato aumento della temperatura in questa fase ha un effetto blando su tale parametro. Come è possibile osservare dalla fig.4.4 l'entità dello swelling si riduce enormemente pochi istanti prima dell'ignizione in quanto l'aumento della viscosità riduce i fenomeni di coalescenza delle sacche di vapore; inoltre, l'evaporazione della frazione volatile si avvia a conclusione e la pressione interna delle sacche di vapore non è più sufficiente a far rigonfiare la goccia.

4.3.c Fase 3: combustione omogenea

In corrispondenza dell'ignizione, fortemente esotermica, la velocità di riscaldamento subisce

un brusco aumento fino al raggiungimento di un massimo coincidente con l'estinzione della fiamma. La temperatura della goccia in corrispondenza dell'ignizione (fig.4.6) è simile per i differenti bio oli e non sembra essere influenzata dal diametro iniziale della goccia e ciò si spiega considerando che l'ignizione avviene quando si raggiunge una temperatura e concentrazione di combustibile adeguati in fase gas. Il tempo di ignizione (fig.4.8) varia per i diversi oli esaminati e mostra una dipendenza non chiara dal diametro iniziale della goccia.

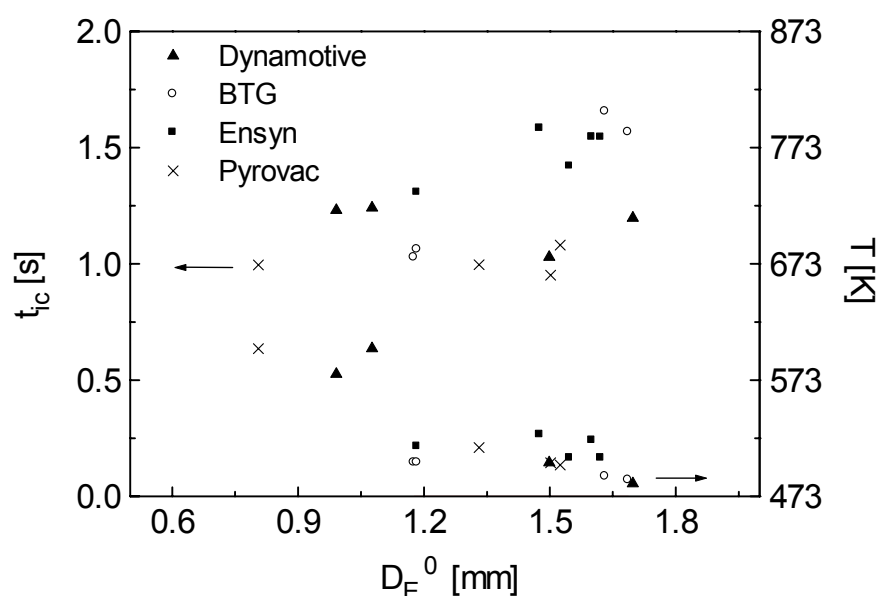


Fig.4.8 Tempi e temperature di ignizione per i 4 oli esaminati (Dynamotive, BTG, Ensyn, Pyrovac) al variare del diametro iniziale della goccia ($T_p=910$ K).

Per spiegare questo comportamento è necessario ricordare che l'evaporazione è affidata principalmente alla migrazione delle sacche di vapore dall'interno della goccia verso la superficie e alla possibilità che esse hanno di coalescere. Mentre nel caso di test in condizioni di controllo cinetico (Branca et al., 2005 b) era stato riscontrato che la velocità di evaporazione era maggiore negli oli con maggiore contenuto d'acqua, in questo caso i meccanismi controllanti sono diversi: da un lato un minore contenuto d'acqua dovrebbe accelerare i tempi di evaporazione data l'elevata temperatura di surriscaldamento dell'acqua, dall'altro i liquidi con minore contenuto d'acqua hanno una viscosità più elevata e ciò determina un rallentamento del processo di evaporazione a causa della maggiore difficoltà nella coalescenza delle sacche di vapore e nella loro migrazione verso la superficie della goccia. Infatti gli oli BTG e Dynamotive, che hanno una viscosità più bassa, durante la fase di evaporazione hanno un comportamento più tumultuoso per un intervallo di tempo maggiore, anche se sono caratterizzati da un fattore di swelling minore, infatti la minore viscosità

favorisce la coalescenza delle sacche di vapore e i fenomeni di esplosione della goccia con successiva perdita di frammenti liquidi. Nel caso degli oli Ensyn e Pyrovac invece i fenomeni di microesplosione sono molto più blandi. Quanto osservato permette di affermare che non sempre, conoscendo la frazione di volatili e di acqua presente nei bio oli, è possibile prevedere la durata della fase di evaporazione e quindi del raggiungimento nell'ambiente circostante della concentrazione di volatili sufficiente all'innesco della fiamma, in quanto, se da un lato il loro maggiore contenuto allunga i tempi di evaporazione, dall'altro esso riduce la viscosità del liquido favorendo le microesplosioni con perdita di liquido e riducendo i tempi di evaporazione della goccia madre. Le stesse difficoltà si incontrano nella valutazione dell'influenza del diametro iniziale della goccia sui tempi di ignizione. Infatti, mentre in alcuni casi è stato osservato un rapporto di proporzionalità diretta fra diametri e tempi di ignizione (Ensyn e BTG), in altri casi (Pyrovac e Dynamotive) il diametro sembra un parametro ininfluenza. Osservando le immagini si è visto che nel primo caso l'entità dei fenomeni di microesplosione non varia al variare del diametro, pertanto un aumento del diametro iniziale della goccia comporta un allungamento dei tempi di evaporazione. Nel secondo caso invece è stato notato un aumento dell'entità delle microesplosioni e quindi una maggiore perdita di liquido dalla goccia madre all'aumentare del diametro della goccia che tenderebbe ad attenuare la dipendenza dei tempi di evaporazione dal diametro iniziale della goccia. Queste differenze sono state monitorate calcolando il diametro minimo della goccia adimensionalizzato rispetto al diametro iniziale in funzione del diametro iniziale della goccia. Tale parametro dà un'indicazione sul liquido perso sia per evaporazione che per microesplosione. Nel nostro caso, gli oli Ensyn e BTG danno un risultato pressoché costante all'aumentare del diametro iniziale (0.78-0.88) mentre l'olio Pyrovac (1.07-0.85) e Dynamotive (1.13-0.7) danno un valore decrescente all'aumentare del diametro iniziale in accordo con le osservazioni visive.

Oltre alla viscosità, altri fattori influiscono sul rigonfiamento e sull'esplosione della goccia quali la tensione superficiale e la natura del bio olio (emulsione o soluzione) (Wornat et al., 1994). In genere le emulsioni hanno uno swelling molto più blando dei liquidi che si presentano come soluzioni, ma probabilmente, almeno in condizioni di alta temperatura, i liquidi in esame si comportano come una soluzione. Il processo di evaporazione è accompagnato da reazioni di polimerizzazione della lignina pirolitica e, come abbiamo osservato dagli studi termogravimetrici sui liquidi di pirolisi convenzionale, anche degli zuccheri derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa. Le reazioni di polimerizzazione, già

attive in fase di evaporazione, diventano predominanti durante la combustione omogenea quando le temperature raggiunte sono più elevate e l'evaporazione della frazione volatile si avvia a conclusione. In corrispondenza dell'ignizione il repentino aumento della temperatura esalta nuovamente l'evaporazione e l'entità dello swelling. Appena dopo l'innesco la velocità di riscaldamento subisce una riduzione testimoniata dalla presenza di una spalla nel profilo termico. Nel caso dell'olio BTG questa spalla è appena percettibile. Dall'analisi delle immagini si osserva che la spalla si manifesta nel momento in cui la fiamma, inizialmente azzurra e sferica (indice dell'emissione di radicali OH dovuta alla combustione di composti leggeri (Massoli et al., 2001)), inizia a diventare gialla a causa della formazione di fuliggine (testimoniata dal residuo lasciato dai gas di fiamma sui fili della termocoppia) e assume una forma allungata. Inoltre all'aumentare del diametro iniziale della goccia la spalla diventa sempre più accentuata. Sembra quindi che essa coincida col passaggio da fiamma premiscelata a fiamma a diffusione e che all'aumentare del diametro della goccia l'effetto del passaggio da un regime di combustione all'altro sulla temperatura della goccia sia sempre più marcato. L'olio BTG anche durante la combustione omogenea continua ad essere soggetto a microesplosioni accompagnate da espulsione di materiale liquido a causa dell'evaporazione ancora tumultuosa di materia volatile. Inoltre grazie al suo minore contenuto di lignina pirolitica e di zuccheri (levoglucosano) l'attività delle reazioni secondarie è minore rispetto agli altri bio oli e quindi si registra un minore aumento della viscosità che ostacolerebbe la microesplosione. In fig.4.9 è mostrata la durata della combustione omogenea per i 4 oli al variare del diametro iniziale.

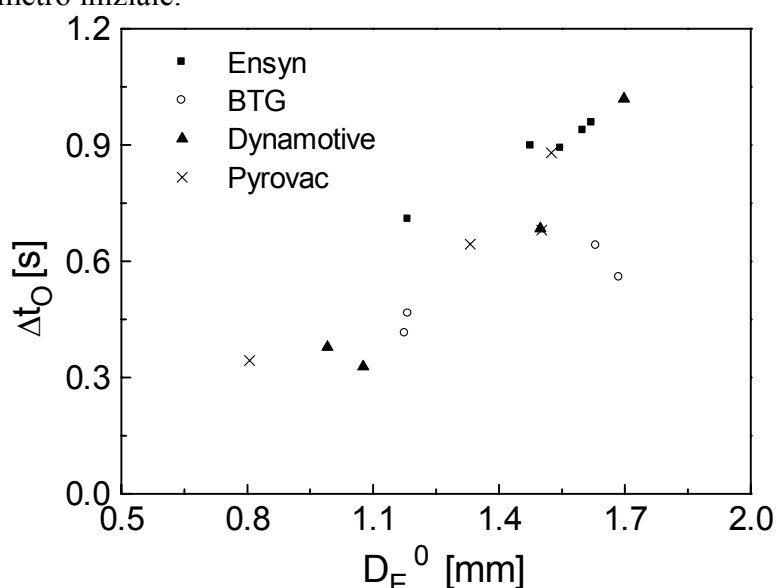


Fig.4.9 Durata della combustione omogenea per i 4 oli esaminati (Dynamotive, BTG, Ensyn, Pyrovac) al variare del diametro iniziale della goccia ($T_p=910$ K).

La durata della combustione omogenea dipende dal contenuto di materia volatile organica nel liquido iniziale che evapora dalla goccia prima dell'innesco della fiamma e durante la combustione. I risultati ottenuti sono in accordo con questa affermazione infatti il contenuto di composti volatili è maggiore nell'olio Dynamotive, seguito dagli oli BTG, Ensyn e Pyrovac (42.9, 38, 29.7, 27.3 (Oasmaa e Meier, 2002)). L'olio BTG, però, durante l'evaporazione e la combustione omogenea a causa delle microesplosioni perde una quantità di liquido notevolmente superiore rispetto agli oli Ensyn e Pyrovac pertanto la quantità effettiva di composti organici evaporata potrebbe essere inferiore a quella teorica. Ovviamente la durata della combustione omogenea aumenta all'aumentare del diametro iniziale della goccia.

4.3.d Fase 4: combustione eterogenea

Al termine della combustione omogenea la goccia lascia un residuo solido, la cenosfera. In realtà, si osserva che mentre le gocce di olio BTG e Dynamotive induriscono al momento dell'estinzione della fiamma (15-25 ms prima) quelle degli oli Ensyn e Pyrovac induriscono prima (60-90 ms) probabilmente a causa della maggiore attività delle reazioni di polimerizzazione. Responsabile, in questo caso, è l'elevato contenuto di lignina pirolitica degli oli Ensyn e Pyrovac rispetto all'olio BTG e Dynamotive. Nelle fig.4.10-11 sono riportati rispettivamente la resa volumetrica di char secondario (Y_v) per i quattro oli analizzati al variare del volume iniziale della goccia e la durata della combustione eterogenea per i quattro oli al variare del volume iniziale della cenosfera. Poiché durante l'evaporazione si verificano microesplosioni accompagnate dalla perdita di materiale liquido, la resa finale di residuo solido dipende, oltre che dal contenuto iniziale di lignina pirolitica e zuccheri nell'olio anche dall'efficacia delle microesplosioni. I risultati ottenuti per l'olio Pyrovac non sono stati commentati in quanto fortemente influenzati dal comportamento microesplosivo di quest'olio e quindi non confrontabili con gli altri oli

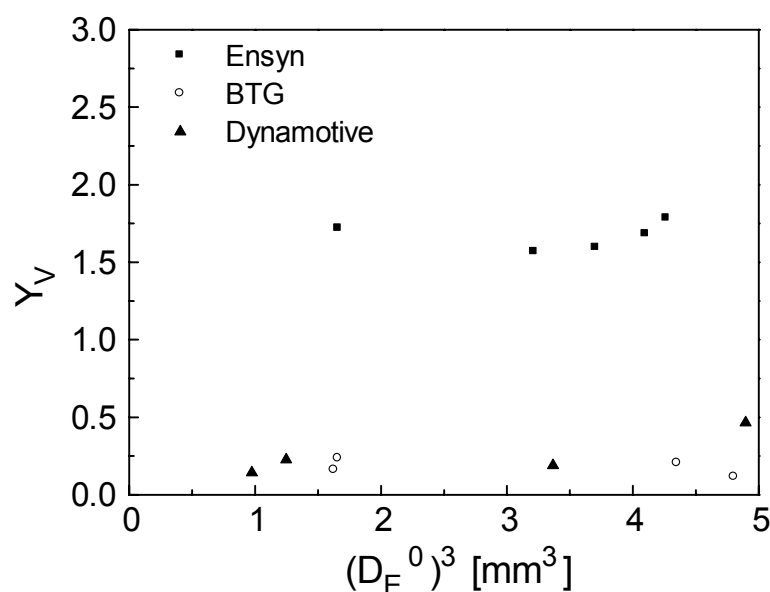


Fig.4.10 Resa volumetrica di char secondario (Y_V) per tre dei quattro oli analizzati (Dynamotive, BTG, Ensyn) in funzione del volume iniziale della goccia ($T_p=910$ K). Il volume è definito a meno del fattore $\pi/6$.

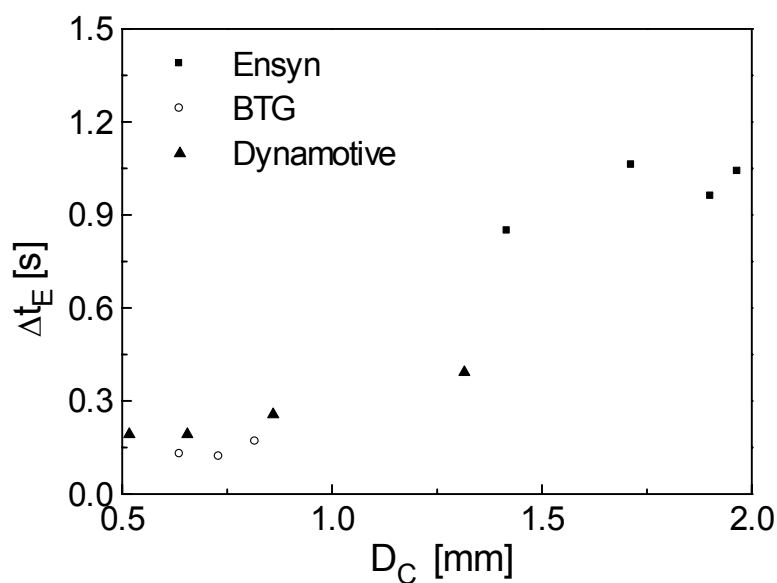


Fig.4.11 Durata della combustione eterogenea per tre dei quattro oli analizzati (Dynamotive, BTG, Ensyn) in funzione del diametro della cenosfera ($T_p=910$ K).

Per tutti gli oli studiati l'effetto del diametro sulla resa volumetrica del char secondario è blando. Le differenti condizioni di riscaldamento che si osservano al variare del diametro della goccia in questo regime non influenzano il rapporto fra volume della cenosfera e volume iniziale della goccia. Dalla letteratura è noto che sia in condizioni di controllo cinetico (Branca et al., 2005 b) che in condizioni in cui il trasporto di calore è lo stadio controllante (Wornat et al., 1994), la struttura della cenosfera prevede la presenza di cavità di dimensioni

apprezzabili e l'assenza di microporosità. Sembra plausibile supporre che in un limitato intervallo di variabilità del diametro della goccia (come accade nel nostro caso) per uno stesso olio il grado di vuoto della cenosfera non vari con il diametro iniziale della goccia. Di conseguenza, a meno della densità dell'olio e della cenosfera, per uno stesso olio, la resa volumetrica, Y_V , coincide con quella massica, Y_{wt} . Quindi si può concludere che la resa del residuo solido in questo regime non è influenzata dal diametro della goccia ovviamente nei casi in cui il diametro iniziale della goccia non influenza molto il comportamento microesplosivo in fase di evaporazione. Nel confronto fra i diversi bio oli bisogna ricordare che le densità sia del liquido che della cenosfera sono differenti, quindi i dati in fig.4.8 devono essere interpretati tenendo conto anche del tempo di combustione eterogenea. Ad esempio, gli oli BTG e Dynamotive a parità di volume di cenosfera hanno una durata della combustione eterogenea molto simile per cui si può supporre che la densità del residuo solido sia simile ed estendere i risultati ottenuti per Y_V a Y_{wt} . In quest'ottica gli oli BTG e Dynamotive danno una resa simile contrariamente a quanto era stato osservato in condizioni di controllo cinetico (Branca et al., 2005 b), nonostante l'olio Dynamotive abbia un contenuto di lignina pirolitica e zuccheri maggiore. In realtà bisogna tenere presente che le basse rese osservate per gli oli BTG e Dynamotive non sono solo frutto della composizione chimica degli oli di partenza, ma anche della maggiore entità dei fenomeni microesplosivi ai quali sono sottoposti questi due oli. L'olio Ensyn dà valori di Y_V maggiori e poichè anche i tempi di combustione eterogenea sono maggiori si può dire che effettivamente tale olio dà una resa di residuo solido maggiore, probabilmente a causa del maggiore contenuto di lignina pirolitica. La resa di char secondario è maggiore per gli oli che presentano un contenuto di carbonio maggiore e di ossigeno organico minore, come era già stato osservato in condizioni di controllo cinetico (Branca et al., 2005 b). Al contrario i risultati ottenuti sono in disaccordo con quanto osservato da Shaddix e Huey (1997) in relazione all'influenza del contenuto di ossigeno organico nell'olio iniziale. E' da notare che al contrario di quanto accadeva nella combustione omogenea, l'influenza del diametro della cenosfera sul tempo di combustione eterogenea è piuttosto blanda.

Durante la combustione eterogenea la temperatura raggiunge il massimo che aumenta all'aumentare del diametro della cenosfera nell'intervallo 1280-1380 K, mentre non sembra essere influenzato dal tipo di olio. Probabilmente le differenze nella composizione del char secondario derivato dai quattro bio oli, relativamente al contenuto di carbonio e idrogeno, sono tali da non influire sul calore da esso sviluppato durante la combustione.

CONCLUSIONI

In questa tesi è stata trattata la pirolisi di differenti tipi di biomasse con particolare attenzione all'effetto che le loro proprietà chimico fisiche hanno sulla composizione della fase liquida. I due aspetti sono stati trattati prima indipendentemente al fine di poter agevolare lo studio di casi reali in cui tali fattori agiscono in concomitanza. A tale scopo sono stati condotti esperimenti di pirolisi in un reattore a letto fisso su scala da laboratorio in condizioni di pirolisi convenzionale ($T=800\text{ K}$, velocità di riscaldamento $\cong 1\text{ K/s}$). Il liquido prodotto è stato raccolto in maniera frazionata; il 70-83% del liquido prodotto è stata quantificata e caratterizzata chimicamente mediante GC/MS. La frazione depositata negli scrubbers si presenta sottoforma di liquido bifasico: una fase acquosa, contenente tracce di composti idrosolubili, e una fase non solubile caratterizzata da una consistenza melmosa. Purtroppo queste due fasi non possono essere adeguatamente separate e quantificate.

E' stato osservato che le differenze nella composizione chimica di hardwoods e softwoods hanno blandi effetti sulle rese dei prodotti e la composizione della fase gassosa, mentre inducono differenze rilevanti sui tempi di conversione maggiori per i softwoods, e sulla composizione dei liquidi. Il liquido derivato da hardwoods ha un minore contenuto di glicolaldeide, levoglucosano e acetolo a fronte di un contenuto maggiore di acido acetico. L'emicellulosa, avendo una differente natura negli hardwoods e nei softwoods, potrebbe essere responsabile delle differenze osservate fra i due liquidi relativamente al contenuto di acidi carbossilici. La lignina degli hardwoods tende a degradare producendo sia guaiacoli che siringoli, mentre quella dei softwoods fornisce come prodotti di degradazione unicamente guaiacoli.

E' stato osservato che la pellettizzazione induce un aumento dei tempi di conversione a causa delle ridotte velocità di riscaldamento. Nelle condizioni esaminate una maggiore densità del letto corrisponde all'estensione dello stesso in una zona del reattore a temperatura maggiore. Tale condizione compensa l'effetto della ridotta velocità di riscaldamento relativamente alla resa dei prodotti e alla composizione della fase gassosa. I minori tempi di permanenza dei vapori all'interno del reattore nel caso di letti caratterizzati da maggiore densità determina un aumento del contenuto di carboidrati, fenoli, guaiacoli e furani.

Le conclusioni messe in luce dallo studio separato dell'influenza delle proprietà fisiche e della composizione chimica della biomassa sui prodotti di pirolisi sono state utili nella comprensione del comportamento pirolitico di differenti varietà di legno e di residui agricoli.

Tale studio ha messo in evidenza che, oltre alla densità del letto, anche altre proprietà fisiche (quali conducibilità termica e calore specifico) sono importanti nella determinazione dei tempi di conversione. In particolare, è stato osservato che le proprietà fisiche dei campioni di legno ottenuti da residui di potatura determinano tempi di conversione minori. Ad eccezione di casi particolari (pioppo) in cui, a causa della bassa densità del letto, una notevole frazione di biomassa si estende in zone del reattore a temperatura minore, la composizione chimica sembra avere un ruolo predominante sulle caratteristiche di riscaldamento relativamente alle rese dei prodotti di pirolisi. La lignina risulta essere la maggiore responsabile della produzione di char la cui formazione è favorita dalla presenza di ceneri. Le elevate rese di char sono associate a basse rese di liquido a vantaggio della formazione di specie gassose permanenti, in particolare CO₂, e vapor d'acqua. La presenza di corteccia nel campione favorisce la resa di char e di CO₂. Inoltre un elevato contenuto di estrattivi determina un aumento della resa di gas a danno del liquido. I liquidi analizzati, tutti provenienti da hardwoods, presentano un elevato contenuto di acidi carbossilici e in particolare, il contenuto di acido acetico prevale su glicolaldeide e levoglucosano, contrariamente a quanto accade per i liquidi ottenuti dai softwoods probabilmente a causa della diversa natura dell'emicellulosa. I legni soggetti a maggiori velocità di riscaldamento (pioppo) producono liquidi con un maggiore contenuto di glicolaldeide, acetolo e levoglucosano. Un elevato contenuto di lignina è responsabile di elevate rese di guaiacoli e siringoli. Infine va ricordato che le differenze osservate fra i liquidi derivati da legni sono ascrivibili anche alla diversa natura dei campioni utilizzati (tronco dell'albero o residui di potatura).

I residui agricoli hanno una composizione chimica molto diversa da quella tipica dei legni a causa del loro maggiore contenuto di lignina e di ceneri. Alcuni residui, inoltre, quali ad esempio bucce d'arancia e steli di carciofo hanno una struttura non legnosa lasciando ipotizzare una diversa natura delle componenti. Per cui un adeguato confronto fra residui agricoli e legno deve tener conto della composizione e della natura della biomassa. I residui agricoli, ad eccezione dei pellets di vinaccia, hanno tempi di conversione inferiori rispetto ai pellets di faggio a causa della minore densità del letto. E' possibile suddividere i residui agricoli in due categorie: una, costituita da gusci di nocciole e sansa, caratterizzata da un comportamento più simile al legno; l'altra, che comprende vinaccia, paglia, steli di carciofo e bucce d'arancia, caratterizzata da una reattività intrinseca molto diversa che spesso prende il sopravvento sulle proprietà fisiche. In generale i residui agricoli danno rese di char più elevate del legno a causa del loro maggiore contenuto di lignina e di ceneri. A tal proposito va ricordato che il char ottenuto dalle bucce d'arancia dovrebbe essere messo in relazione alla

natura delle sue componenti, in particolare alla presenza di pectina, appartenente alla frazione olocellulosica, che, come emerso da studi precedenti (Sharma et al., 2001) è responsabile di una elevata resa di char. Tutti i residui agricoli mostrano una resa di CO₂ maggiore rispetto al legno, probabilmente perchè le maggiori rese di char conducono simultaneamente ad un aumento di CO₂ e vapor d'acqua. Infatti, rispetto al legno, i liquidi ottenuti dai residui agricoli, in particolare steli di carciofo e vinaccia, presentano un contenuto d'acqua nettamente superiore, a fronte di un contenuto minore della frazione organica il cui composto principale è l'acido acetico. Se si esclude il caso della vinaccia, nei liquidi ottenuti dai residui agricoli il rapporto fra la concentrazione di glicolaldeide e levoglucosano, compreso fra 3.9 e 17.7, è nettamente superiore a quello osservato nel legno di faggio (3.8) a causa dell'elevato contenuto di ceneri.

Fra i vari pretrattamenti tipicamente praticati sulla biomassa sottoposta a pirolisi in questa tesi è stato studiato l'effetto del frazionamento, utilizzando come campione corteccia di cerro, ed estrazione con acqua, confrontando legno di abete e gusci di nocciole con gli stessi campioni sottoposti ad estrazione. E' stato osservato che la corteccia ha una diversa reattività intrinseca che induce, rispetto al legno, tempi di conversione maggiori a parità di condizioni di riscaldamento. Per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti, la composizione del gas e il contenuto di acqua nel liquido restano valide le considerazioni fatte sui legni a proposito dell'effetto di un elevato contenuto di lignina, ceneri ed estrattivi. Degno di nota è il fatto che, contrariamente a quanto si osserva per il legno, la presenza di ceneri non sembra inibire il meccanismo di formazione del levoglucosano.

L'estrazione con acqua costituisce un trattamento molto blando di estrazione di sali inorganici. Le variazioni nel contenuto di ceneri sono minime, inoltre le caratteristiche fisiche del letto restano inalterate pertanto i tempi di conversione non ne risultano influenzati. Anche le rese dei prodotti e la composizione della fase gassosa. Differenze si osservano nella composizione della fase liquida. In particolare il ridotto contenuto di ceneri dell'abete estratto è responsabile del minore contenuto di glicolaldeide, mentre la concentrazione di levoglucosano aumenta in accordo con la letteratura precedente (Piskorz et al., 1998.). I gusci di nocciole estratti non presentano lo stesso comportamento, infatti mostrano una riduzione percentualmente simile (ca. 50%) del contenuto di glicolaldeide e levoglucosano probabilmente a causa della natura delle ceneri in essi contenute.

La pirolisi delle componenti del legno mostra differenze nei tempi di conversione ascrivibili alla diversa reattività dei campioni. Infatti, dalla letteratura precedente è noto che la pirolisi della cellulosa inizia in maniera significativa a circa 573K e procede molto rapidamente al

crescere della temperatura raggiungendo la massima velocità di perdita di peso 630K (Shafizadeh e Fu, 1973). Diversamente, la lignina degrada in un intervallo di temperatura molto più ampio e raggiunge il massimo della velocità di degradazione a temperature più alte e ciò è in accordo con il maggiore tempo di conversione osservato. La pirolisi della cellulosa produce essenzialmente una fase liquida, anche se le rese di char e gas non sono trascurabili. La lignina, invece, dà come principale prodotto di pirolisi il char, mentre liquido e gas hanno una resa nettamente inferiore e ciò è giustificato sia dalla naturale tendenza della lignina a degradare producendo char, sia dalle basse velocità di riscaldamento e temperature medie di pirolisi osservate. Il char raccolto dalla pirolisi della lignina, contrariamente a tutti gli altri casi esaminati, non conserva la struttura macroscopica del campione iniziale. Esso si presenta come un unico blocco solido con superficie lucida. Probabilmente durante la fase di riscaldamento il campione alimentato passa attraverso una fase fusa trasformandosi in un unico blocco solido. La resa delle specie gassose si presenta molto differente nei due casi esaminati, infatti, mentre la fase gassosa ottenuta dalla cellulosa è costituita principalmente da CO₂ e CO, la lignina fornisce una fase gassosa costituita prevalentemente da CO e CH₄, mentre la resa di CO₂ è molto bassa. Glicolaldeide e levoglucosano rappresentano le specie più abbondanti nel liquido di pirolisi della cellulosa, mentre i carboidrati (maggiori e minori) e i furani sono praticamente assenti nel liquido di pirolisi della lignina costituito principalmente da guaiacoli e fenoli. Una tale distribuzione di prodotti è coerente con la struttura della lignina assimilabile ad un polimero fenolico tridimensionale. I siringoli, invece, hanno resa trascurabile come accade nei liquidi di degradazione dei softwoods. Ciò fa pensare che la natura della lignina studiata sia simile a quella presente nei softwoods.

La caratterizzazione dei liquidi di pirolisi, in alcuni casi, stata effettuata sia con la tecnica gascromatografica che con la cromatografia liquida HPLC. Quest'ultima tecnica ha richiesto l'implementazione di un metodo di analisi (scelta della colonna cromatografia e delle condizioni operative) ottimizzato per i liquidi di pirolisi, ma i risultati ottenuti hanno mostrato che le colonne per cromatografia liquida attualmente in commercio non forniscono una separazione adeguata di miscele così complesse come gli oli di pirolisi incidendo negativamente sull'accuratezza delle quantificazioni.

Dopo l'estensivo studio effettuato sui liquidi di pirolisi sono stati effettuati studi di combustione cercando di mettere in relazione le caratteristiche di combustione dei liquidi con la loro composizione chimica.

Dagli studi termogravimetrici è emerso che nella frazione leggera dei liquidi di pirolisi convenzionale la presenza di elevate quantità di acqua determina le velocità di

devolatilizzazione nella fase antecedente alla formazione di char secondario. La devolatilizzazione avviene in un intervallo di temperatura piuttosto stretto e spostato nella zona di bassa temperatura in accordo con il contenuto di frazione volatile di tali liquidi. La frazione pesante di tali liquidi (frazione S), raccolta separatamente, pur presentando un massimo della velocità di devolatilizzazione a bassa temperatura, continua a perdere una discreta frazione di volatili devolatilizza a temperature più alte. La resa di char secondario della frazione leggera è maggiore nei casi in cui il contenuto di composti volatili è minore e ciò fa ipotizzare, in accordo con la letteratura, che la frazione non quantificata di tali liquidi sia costituita da lignina pirolitica coinvolta nelle reazioni di formazione char secondario. Dagli studi effettuati emerge un importante risultato sull'origine del char secondario. Infatti, la maggiore resa di char secondario si ritrova nel liquido di pirolisi della cellulosa che, certamente, non contiene lignina pirolitica. Questo risultato sembra smentire quanto detto in studi precedenti in cui la formazione di char secondario è, generalmente attribuita alla sola lignina pirolitica. Anche i composti derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa partecipano a tale processo. In particolare sembra che anche gli zuccheri derivanti dalla degradazione dell'olocellulosa partecipino alla formazione di char secondario.

Quattro liquidi di pirolisi, più attraenti dal punto di vista energetico rispetto ai liquidi di pirolisi convenzionale, veloce sono stati studiati in un sistema di combustione di singola goccia. Da un punto di vista qualitativo, l'evoluzione della goccia durante la combustione corrisponde a quanto già descritto nella letteratura precedente (Wornat et al., 1994). E' possibile individuare 4 fasi scandite da altrettante zone del profilo termico: riscaldamento, devolatilizzazione, combustione omogenea, combustione eterogenea. Sia i tempi che le temperature di riscaldamento seguono una regressione lineare al variare del diametro iniziale della goccia. Poichè l'acqua è caratterizzata da un'elevata temperatura di surriscaldamento la nucleazione delle sacche di vapore è fortemente dipendente dal suo contenuto nell'olio e in maniera minore dal contenuto degli altri composti volatili ($T_E < 450$ K). Durante l'evaporazione si osservano ripetuti rigonfiamenti della goccia seguiti da altrettante contrazioni e accompagnati da microesplosioni. In questa fase si osserva una zona di plateau della temperatura dovuta prevalentemente all'evaporazione dell'acqua e di specie con volatilità simile seguita da una crescita lenta fino al momento dell'ignizione. La temperatura della goccia in corrispondenza dell'ignizione è simile per i differenti bio-oli e non sembra essere influenzata dal diametro iniziale della goccia. Il tempo di ignizione varia per i diversi oli esaminati e mostra una dipendenza non chiara dal diametro iniziale della goccia. Non sempre, conoscendo la frazione di volatili e di acqua presente nei bio-oli, è possibile prevedere la durata della fase di

evaporazione e quindi del raggiungimento nell'ambiente circostante della concentrazione di volatili sufficiente all'innesco della fiamma, in quanto, se da un lato il loro maggiore contenuto allunga i tempi di evaporazione, dall'altro esso riduce la viscosità del liquido favorendo le microesplosioni con perdita di liquido e riducendo i tempi di evaporazione della goccia madre. La durata della combustione omogenea è maggiore nei casi in cui il contenuto di materia volatile organica nel liquido iniziale è più elevato. Poichè durante l'evaporazione si verificano microesplosioni accompagnate dalla perdita di materiale liquido, la resa finale di residuo solido dipende, oltre che dal contenuto iniziale di lignina pirolitica e zuccheri nell'olio anche dall'efficacia delle microesplosioni. Le differenti condizioni di riscaldamento che si osservano al variare del diametro della goccia in questo regime non influenzano il rapporto fra volume della cenosfera e volume iniziale della goccia. In realtà bisogna tenere presente che le basse rese osservate per gli oli BTG e Dynamotive non sono solo frutto della composizione chimica degli oli di partenza, ma anche della maggiore entità dei fenomeni microesplosivi ai quali sono sottoposti questi due oli. L'olio Ensyn dà rese volumetriche di char secondario maggiori e poichè anche i tempi di combustione eterogenea sono maggiori si può dire che effettivamente tale olio dà una resa ponderale di residuo solido maggiore, probabilmente a causa del maggiore contenuto di lignina pirolitica. La resa di char secondario è maggiore per gli oli che presentano un contenuto di carbonio maggiore e di ossigeno organico minore, come era già stato osservato in condizioni di controllo cinetico (Branca et al., 2005). Durante la combustione eterogenea la temperatura raggiunge il massimo che aumenta all'aumentare del diametro della cenosfera nell'intervallo 1280-1380 K, mentre non sembra essere influenzato dal tipo di olio. Probabilmente le differenze nella composizione del char secondario derivato dai quattro bio-oli, relativamente al contenuto di carbonio e idrogeno, non sono tali da influire sul calore da esso sviluppato durante la combustione.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R. Aguado, M. Olazar, M.J. San Josè, G. Aguirre and J. Bilbao, *Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition*, Ind. Eng. Chem. Res 2000, 39, 1925.
- 2) M. J. Antal, *Advances in solar energy*, American solar energy society, K. W. Boer, J. A. Duffie (Eds.), 1983, 61, 111.
- 3) M. J. Antal, G. Varhegyi, *Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge*, Ind. Eng. Chem. Res 1995, 34, 703.
- 4) P. Baglioni, D. Chiaramonti, M. Bonini, I. Soldaini, G. Tondi *Bio-crude-oil/diesel oil emulsification: main achievements of the emulsification process and preliminary results of tests on diesel engine*, Progress in thermochemical biomass conversion, 2001, 1525.
- 5) R. Bilbao, A. Millera, J. Arauzo, *Kinetics of weight loss by thermal decomposition of different lignocellulosic materials. Relation between the results obtained from isothermal and dynamic experiments*, Thermochim. Acta, 1990, 165, 103.
- 6) C. Branca, P Giudicianni, C. Di Blasi, *GC/MS Characterization of liquids generated from low-temperatures pyrolysis of wood*, Ind. Eng. Chem. Res 2003, 42, 3190.
- 7) C. Branca, C. Di Blasi, C. Russo, *Devolatilization in the temperature range 300-600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification*, Fuel 2005, 84, 37.
- 8) C. Branca, C. Di Blasi, R. Elefante, *Devolatilization and heterogeneous combustion of wood fast pyrolysis oils in the temperature range 300-600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification*, Ind. Eng. Chem. Res 2005, 44, 799.
- 9) A. Bridgwater, S. Czernik, J. Diebold, D. Meier, A. Osama, C. Peacocke, J. Piskorz and D. Radlein in *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, 1999, 1, 1.
- 10) A. V. Bridgwater, S. Czernik, J. Piskorz, *The status of biomass fast pyrolysis*, Fast pyrolysis of biomass: a handbook, 2002, 2, 1.
- 11) J. A. Caballero, R. Font, A. Marcilla, *Study of primary pyrolysis of Kraft lignin at high heating rates: yields and kinetics*. J. Anal. Appl. Pyrolysis 1996, 36, 159.
- 12) R. Calabria, F. Chiariello, V. De Bellis, P. Massoli, *Combustion behaviour of pyrolysis oil/diesel oil emulsion*, Combustion in urban area, XXVIII event of the Italian session of combustion institute, Naples, 2005, VI, 14,1.
- 13) D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, A. V. Bridgwater, H. P. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni, *Development of emulsion from biomass pyrolysis liquids and diesel and their use in engines-Part II: tests in diesel engines*, Biomass and Bioenergy, 2003, 25, 101.

- 14) J. D'Alessio, M. Lazzaro, P. Massoli, V. Moccia, *Thermo optical investigation of burning biomass pyrolysis oil droplets*, , XXVII Symposium on combustion, 1998, 1915.
- 15) C. Di Blasi, *Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels* Prog. Energy Combust. Sci., 1993, 19, 71.
- 16) C. Di Blasi, *Influences of pyysical properties on biomass devolatilization characteristics*, Fuel 1997, 74, 957.
- 17) C. Di Blasi, G. Signorelli and G. Portoricco, *Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale*, Ind. Eng. Chem. Res 1999, 38, 2571.
- 18) C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, and G. Rea, *Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues*, Ind. Eng. Chem. Res 1999, 38, 2216.
- 19) C. Di Blasi, C. Branca, A. Santoro and E. Gonzalez Hernandez, *Pyrolytic behaviour and products of some wood varieties*, Combustion and Flame 2001, 124, 165.
- 20) J. Diebold and A. Bridgwater *Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels*, Fast Pyrolysis of biomass: a handbook 1998, 1, 14.
- 21) J.M.Encinar, F.J.Beltràn, A.Bernalte, A.Ramiro and J.F.Gonzalez, *Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature*, Biomass and Bioenergy 1996, 11, 397.
- 22) R.J. Evans and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals*, Energy & Fuels 1987, 1, 123.
- 23) R.J. Evans and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications*, Energy & Fuels 1987, 1, 311.
- 24) R.J. Evans and T.A. Milne, *Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass*, Proc. of Int. Conf. On Advances in Thermochemical Biomass conversion, 1997, 803.
- 25) P.F. Greenwood, *Laser micropyrolysis GC-MS of lignin*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2002, 62, 65.
- 26) M.G. Gronli, *Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood*, Ind. Eng. Chem. Res, 2002, 41, 4201.
- 27) A.M. Kanury, *Combustion characteristics of biomass fuels*, Combust. Sci. Technol. 1999, 97, 469.

- 28) G. Lopez Juste, J. J. Salva Monfort, *Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor*, Biomass and Bioenergy, 2000, 19, 119.
- 29) R. Maggi, D. Elliot, *Upgrading overview* in Developments in thermochemical biomass conversion, A. Bridgwater, D. Boocock(Eds.) Blackie A. & P., 1997, 575.
- 30) J.N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, *Step-wise and one step vacuum pyrolysis of birch derived biomass to monitor the evolution of phenols*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2001, 60, 219.
- 31) A. Oasmaa and S. Czernik, *Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils- State of the art for the end users*, Energy & Fuels 1999, 13, 914.
- 32) A. Oasmaa and M. Kyto, K. Sipila, *Pyrolysis oil and combustion tests in an industrial boiler*, Progress in thermochemical biomass conversion, 2001, 1468.
- 33) A. Oasmaa C. Peacocke, *A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis*, 2001.
- 34) A. Oasmaa and D. Meier, *Pyrolysis Liquids Analyses. The Results of IEA-EU Round Robin*, In: Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook 2002, 2, 41.
- 35) A. Oasmaa, D. Meier, *Analysis, characterization and test methods of fast pyrolysis liquids*, Fast pyrolysis of biomass: a handbook, 2002, 2, 23.
- 36) A. Oasmaa and E. Kuoppala, S. Gust, Y. Solantausta, *Fast pyrolysis and forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids*, Energy & Fuels 2003, 17, 1.
- 37) J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, *On the mechanism of rapid pyrolysis of cellulose*, J. Anal. Appl. Pyrol. 1986, 9, 121.
- 38) J. Piskorz, Desmond St.A.G., D.S. Scott, S. Czernik, *Liquid products from fast pyrolysis of wood and cellulose*, Proc. Of Research of thermochemical biomass conversion, A. Bridgwater and J. L. Kuster (Eds.) Elsevier, 1988, 557.
- 39) G. N. Richards, *Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose*, J. Anal. Appl. Pyrol. 1987, 10, 251.
- 40) D.S. Scott, J. Piskorz, D. Radlein, *Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass*, Ind. Eng. Chem. Processes Dev. 1985, 24, 581.
- 41) C. R. Shaddix, S. P. Huey, *Combustion characteristics of fast pyrolysis oils derived from hybrid poplar*, in Developments in thermochemical biomass conversion, A. V. Bridgwater Ed., CPL Press, Newbury, 1997, 1.

- 42) C. R. Shaddix, P. J. Tennison, *Effects of char content and simple additives on biomass pyrolysis oil droplet combustion*, XXVII Symposium on combustion, 1998, 1907.
- 43) F. Shafizadeh, P. P. S. Chin *Thermal deterioration of wood*, ACS Symp. Ser., 1977, 43, 57.
- 44) F. Shafizadeh, *Thermal conversion of cellulose materials to fuel and chemicals*, in *Wood and agricultural residues: research on use for food, fuel and chemicals* 1983, 415.
- 45) R.K. Sharma, J.B. Wootter, V.L. Baliga, M.R. Hjaligol, *Characterization of chars from biomass derived materials: pectin chars*, Fuel, 2001, 80, 1825.
- 46) A. Shihadeh, S. Hochgreb, *Diesel engine combustion of biomass pyrolysis oils*, Energy and Fuels, 2000, 14, 260.
- 47) B. Scholze, D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolitic lignin) Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*, Journal of analytical and applied pyrolysis, 2000, 58-59, 387.
- 48) B. Scholze, C. Hanser, D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolitic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups and C-NMR*, Journal of analytical and applied pyrolysis, 2001, 60, 41.
- 49) O. Theander, *Cellulose, hemicellulose and extractives* in *Foundamental of biomass thermochemical conversion* (R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge Eds.), Elsevier, London, 1985, 35.
- 50) M. J. Wornat, B. G. Porter, N. Y. C. Yang, *Single droplet combustion of biomass pyrolysis oils*, Energy and Fuels, 1994, 8, 1131.

INDICE

CAPITOLO 1 Introduzione	pag.
1.1 Principi generali sulle biomasse	1
1.2 Prodotti della pitolisi di biomasse	1
1.3 Liquidi di pirolisi	3
1.4 Combustione dei liquidi di pirolisi	8
1.4.a reattività in aria in condizioni di controllo cinetico	9
1.4.b Combustione	10
1.5 Analisi termo-ottica della combustione di gocce di bio-olio	15
1.6 Upgrading dei bio-oli	16
1.7 Piano generale della tesi	16
 CAPITOLO 2 Materiali e metodi di analisi	
2.1 Caratteristiche delle biomasse studiate	19
2.2 Descrizione dell'impianto ed esecuzione di un esperimento di pirolisi	20
2.2.a Impianto di pirolisi	20
2.2.b Esecuzione di un esperimento di pirolisi	22
2.3 Dinamica degli esperimenti di pirolisi	23
2.4 Liquidi di pirolisi studiati	25
2.4.a Liquidi di pirolisi convenzionale	25
2.4.b Liquidi di pirolisi veloce	25
2.5 Metodi di analisi dei liquidi di pirolisi	26
2.6 Analisi HPLC	27
2.6.a Scelta delle condizioni operative	28
2.6.b Preparazione dei campioni per le analisi	33
2.6.c Analisi qualitativa	33
2.6.d Analisi quantitativa	35
2.7 Sistema termogravimetrico per lo studio della reattività in aria dei liquidi di pirolisi	37
2.8 Sistema di combustione di singola goccia	38
 CAPITOLO 3 Pirolisi di biomasse e caratterizzazione chimica dei liquidi derivati	

3.1	Presentazione dei risultati	39
3.2	Influenza della composizione chimica e della pellettizzazione sui prodotti della pirolisi del legno	41
3.2.a	Influenza della composizione chimica	41
3.2.b	Effetto della pellettizzazione	46
3.3	Prodotti della pirolisi di differenti tipi di legno	50
3.4	Effetti di alcuni pretrattamenti sui prodotti della pirolisi del legno	55
3.4.a	Frazionamento	56
3.4.b	Estrazione con acqua	59
3.5	Prodotti della pirolisi delle componenti del legno	62
3.6	Prodotti della pirolisi dei residui agricoli	66
3.7	Influenza della temperatura di pirolisi sulla composizione dei liquidi	73
3.8	Analisi di liquidi ottenuti da impianti su scala industriale	77
 CAPITOLO 4 Reattività in aria dei liquidi di pirolisi		
4.1	Introduzione	79
4.2	Reattività dei liquidi di pirolisi convenzionale	82
4.3	Comportamento in combustione dei liquidi di pirolisi veloce	86
4.3.a	Fase 1: riscaldamento	88
4.3.b	Fase 2: evaporazione e polimerizzazione	90
4.3.c	Fase 3: combustione omogenea	90
4.3.d	Fase 4: combustione eterogenea	94
 CONCLUSIONI		97
 BIBLIOGRAFIA		103